

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTE DE PHARMACIE

Année 1919-1920.

N° 14.

Action de l'Iode

SUR

l'Acide arsénieux et ses dérivés phénylés

Étude comparative. — Applications.

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme Supérieur de Pharmacien

Présentée et soutenue le Juillet 1920.

PAR

PAUL FLEURY,

Pharmacien en Chef des Asiles de la Seine,
Préparateur à la Faculté de Pharmacie.

JURY } MM. GRIMBERT, Président.
 DELÉPINE, Professeur.
 BOUGAULT, Agrégé.

— * —

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCIEN DECLUME

—
1920

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1919-1920.

N° 14.

Action de l'Iode

SUR

l'Acide arsénieux et ses dérivés phénylés

Étude comparative. — Applications.

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme Supérieur de Pharmacien

Présentée et soutenue le *Juillet 1920.*

PAR

PAUL FLEURY,

Pharmacien en Chef des Asiles de la Seine,
Préparateur à la Faculté de Pharmacie.

JURY

MM. GRIMBERT, Président.
DELÉPINE, Professeur.
BOUGAULT, Agrégé.

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE LUCIEN DECLUME

1920



PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. H. GAUTIER, Doyen, *, * I.
 BOURQUELOT, Assesseur, *, * I.
 G. DURSENT, Secrétaire, * I.

PROFESSEURS

MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut, C. *, * I. Botanique générale.
 VILLIERS, *, * I. Chimie analytique.
 BOURQUELOT, Membre de l'Institut, *, * I. Pharmacie galénique.
 H. GAUTIER, *, * I. Chimie minérale.
 RADAIS, *, * I. Cryptogamie.
 BÉHAL, C. *, * I. Chimie organique.
 PERROT, O. *, * I. Matière médicale.
 COUTIÈRE, *, * I. Zoologie.
 BERTHELOT, Membre de l'Institut, * I. Physique.
 GRIMBERT, *, * I. Chimie biologique.
 LEBEAU, *, * I. Pharmacie chimique.
 DELÉPINE, *, * I. Hydrologie et Hygiène.
 GUERBET, * I. Toxicologie.

Directeur honoraire : M. GUIGNARD, C. *, * I.

Professeur honoraire : M. MOUREU, O. *, * I.

CHARGÉS DE COURS

MM. TASSILLY, *, * I. Minéralogie.
 Marc HONNORAT, *, * I. Législation et Déontologie pharmaceutiques.
 GUÉRIN, * I. Cryptogamie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. BOUGAULT, * I.	MM. TASSILLY, *, * I.	MM. GORIS, *, * I.
SOMMELET, * I.	GUÉRIN, * I.	LAUNOY.
DAMIENS.	LUTZ, * I.	HÉRISSEY, *, * I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, *, * I. Chimie générale.
 COUSIN, * I. Chimie analytique.
 SOUÈGES, * I. Micrographie.
 LEROUX, * I. Physique.
 DEVAL, * I. Microbiologie.
 JAVILLIER, *, * I. Travaux généraux de 4^e année.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. JAVILLIER, *, * I.
Bibliothécaire en Chef : M. DORVEAUX, * I.

INTRODUCTION.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR GRIMBERT,
MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR.

Hommage de respectueux dévouement.

INTRODUCTION.

Les recherches exposées dans ce travail ont pour point de départ l'établissement d'une méthode analytique destinée au contrôle d'un mélange constitué principalement par du chlorure d'arsenic et ses dérivés phénylés, mélange qui fut utilisé pour les besoins de la guerre.

Elles furent exécutées dans le Laboratoire de contrôle des Produits agressifs, dirigé par M. le Professeur DÉLÉPINE. Nous remplissons un agréable devoir en lui exprimant ici toute notre reconnaissance pour le bienveillant intérêt qu'il voulut bien nous porter au cours de ce travail, ainsi que pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer pendant les trois années passées dans son laboratoire.

Nous nous sommes inspirés des recherches de divers auteurs, mais en particulier de M. le Professeur agrégé BOUGAULT qui, dans une communication verbale, a bien voulu nous mettre si obligeamment sur la voie en nous indiquant l'application au dosage du chlorure de monophénylarsine de la méthode donnée antérieurement par lui-même pour le dosage de l'iodure et de l'oxyde de méthylarsine (1).

Nous le prions de bien vouloir accepter l'expression de nos sincères remerciements.

Nous avons trouvé la solution du problème dans l'emploi généralisé de la méthode iodométrique, ce qui nous a amené à étudier comparativement l'action de l'iode sur l'acide arsénieux et ses dérivés phénylés.

(1) *Journ. de Pharm. et de Chim.*, [6], XXVI, p. 193 (1907).

C'est cette étude que nous exposons dans la première partie de ce travail.

Dans la deuxième partie, nous envisageons l'application des données précédemment acquises au problème du dosage des quatre constituants du mélange et nous donnons une méthode de dosage des arsénites comme conséquence de nos recherches sur l'équilibre entre l'iode et l'acide arsénieux.

PREMIÈRE PARTIE.

Nous n'avons pas eu pour but dans ce travail, de faire une étude complète de l'équilibre entre les divers constituants résultants de l'action de l'iode sur l'acide arsénieux ou chacun de ses dérivés phénylés.

En ce qui concerne l'acide arsénieux, l'étude a été faite d'une façon très soignée par J.-R. ROEBUCK (1), aussi bien au point de vue de la vitesse de réaction que de l'équilibre proprement dit. Comme nous le verrons au cours de ce travail, quelques-unes de ses expériences peuvent être critiquées. Néanmoins, les résultats généraux obtenus par cet auteur, ne nous paraissent pas devoir être modifiés par ces critiques et doivent être considérés comme apportant la preuve que cette réaction est bien une réaction d'équilibre, les résultats expérimentaux obtenus concordant d'une façon très satisfaisante avec ceux que l'on peut déduire de la théorie cinétique des équilibres.

Pour notre part, nous voulions seulement comparer, dans des conditions aussi simples que possible, l'action de l'iode sur l'acide arsénieux et ses trois dérivés phénylés, afin de nous rendre compte d'une façon quantitative des différences existant entre ces quatre corps au point de vue de leur oxydabilité.

Pour réaliser ces conditions de simplicité, nous nous sommes contenté, dans la plupart de nos expériences, d'opposer équivalent à équivalent d'une part l'iode, de l'autre le composé arsenical trivalent. Les conditions que nous avons fait varier sont la concentration et la nature du dissolvant qui fut, selon la solubilité du corps étudié, soit de l'eau, soit de l'alcool, avec ou sans adjonction d'iodure alcalin.

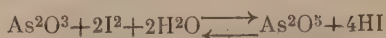
La réaction étudiée étant une réaction d'équilibre, nous avons examiné, à titre de vérification, dans quelques expériences, si l'équilibre était le même lorsqu'on partait de l'acide iodhydrique et du composé arsenical pentavalent.

Une fois l'équilibre atteint, il s'agissait de déterminer à ce moment la composition du milieu. Comme nous connaissions la

(1) The rate of the reaction between arsenious acid and iodine, etc. *The Journ. of Physical Chem.*, **6**, p. 365-98 (1902) et **9**, p. 727-63 (1905).

constitution du mélange dont nous étions partis, il nous suffisait de déterminer l'un des quatre constituants pour calculer la composition au moment de l'équilibre.

L'équation est la suivante :



C'est la détermination de l'iode libre dans le mélange qui nous a paru présenter le plus d'avantages.

Quand il s'agit de l'acide arsénieux, l'équilibre ne s'établit qu'au bout de plusieurs heures. C'est pourquoi, dans ce cas, nous déterminions l'iode présent au moment où l'équilibre est établi par simple titrage à l'aide de la solution d'hyposulfite de sodium, en opérant aussi rapidement que possible. Nous nous arrêtons dès que la décoloration était obtenue sans nous préoccuper de la mise en liberté subséquente d'iode.

Au contraire, dans le cas des dérivés phénylés, la réaction entre ces corps et l'iode est beaucoup plus rapide et il nous fut impossible de faire un titrage à l'aide de l'hyposulfite, de nouvelles quantités d'iode se trouvant libérées au fur et à mesure que les premières étaient éliminées par l'action de l'hyposulfite. Nous avons dû alors avoir recours à la méthode colorimétrique.

Sans nous faire illusion sur la précision de cette méthode, nous avons estimé que sa sensibilité était suffisante pour le but poursuivi qui était, en somme, de fixer l'ordre de grandeur des phénomènes.

CHAPITRE PREMIER.

Etude de la réaction entre l'iode et l'acide arsénieux.

Réactifs.

Nous avons utilisé comme réactifs des solutions titrées d'acide arsénieux, d'iode, d'acide arsénique et d'acide iodhydrique.

Solution titrée d'acide arsénieux. — Nous nous servions d'une solution obtenue en dissolvant directement à l'ébullition dans l'eau distillée l'acide arsénieux pur exactement pesé et complétant le volume après refroidissement. Nous préparions ainsi une solution N/5 en employant 9 gr.,896 pour 1000 cm³ de solution. La dissolution demandait 3 à 4 heures d'ébullition.

Solution titrée d'iode. — L'iode était introduit différemment selon les cas. Dans le cas où nous opérons en présence d'iode, nous utilisons une solution N/5 d'iode, obtenue en dissolvant 25 gr.,4 d'iode dans 50 cm³ d'eau additionnée de 50 gr. d'iodure de potassium et complétant ensuite le volume à un litre.

Quand nous opérons en présence d'alcool, nous nous servions d'une solution alcoolique d'iode N/5. Nous avons la précaution de renouveler très fréquemment cette solution, environ toutes les semaines, de la tenir exactement bouchée et de faire les mesures de volume, autant que possible, à la température à laquelle avait été faite la solution.

Enfin, dans le cas où l'expérience était faite en l'absence d'alcool et d'iodure, nous pesons la quantité calculée d'iode finement pulvérisé et nous l'introduisons dans la solution d'acide arsénieux contenue dans une fiole jaugée bouchant à l'émeri. Par agitation soutenue, la petite quantité d'iode entrée en solution réagissait sur l'acide arsénieux et l'acide iodhydrique ainsi produit ne tardait pas à favoriser la dissolution de l'iode qui devenait alors rapidement complète.

Solution titrée d'acide arsénique. — La solution titrée d'acide arsénique était obtenue par oxydation d'un poids donné d'acide arsénieux pur. Dans une fiole conique étaient introduits 49 gr.,48 d'acide arsénieux pur et 50 cm³ d'acide azotique. Le mélange était chauffé au bain-marie. Quant le dégagement de vapeurs nitreuses qui accompagne la réaction avait cessé, le liquide était porté à l'ébullition pour achever l'oxydation, transvasé dans une capsule plate en porcelaine, évaporé d'abord au bain-marie, puis à feu nu jusqu'à ce que le produit, après avoir pris une consistance sirupeuse, se prenne en une masse blanche solide. En reprenant cette masse par l'eau et recommençant deux fois la même opération, l'acide arsénique formé était débarrassé de toute trace d'acide azotique. Finalement le produit était repris par l'eau distillée et la solution amenée au volume de un litre. Nous obtenions ainsi une solution normale d'acide arsénique. Nous nous assurons ensuite que cette solution ne contenait ni acide azotique ni acide arsénieux. La présence de l'acide azotique était recherchée au moyen de la diphénylamine en solution sulfurique. celle de l'acide arsénieux par action de l'iode, après addition d'un excès de bicarbonate de soude. Enfin, nous vérifions le titre de la solution en utilisant le procédé classique (1) : réduction de l'acide arsénique par un courant d'anhydride sulfureux, ébullition pour chasser le gaz en excès, addition d'un excès de bicarbonate de soude et titrage à l'iode.

L'application de la technique ci-dessus nous a constamment fourni des liqueurs exactes et exemptes d'acide azotique et d'acide arsénieux.

Solution titrée d'acide iodhydrique. — La solution titrée d'acide iodhydrique était obtenue par dilution de la solution commerciale à 30° B. en observant toute une série de précautions destinées à assurer la conservation de la liqueur pendant un temps suffisant. L'acide à 30° B. était d'abord titré en y dosant, sur la même prise d'essai, d'abord l'iode libre par l'hyposulfite, puis l'acidité au moyen d'une solution alcaline titrée. La somme iode + acide iodhydrique était calculée en acide iodhydrique. Dans une fiole jaugée, nous mesurons un volume de l'acide à 30° B tel que, après avoir complété le volume de la fiole, nous obtenions une solution N/2 (64 gr. $\frac{0}{100}$). La fiole était remplie aux $\frac{3}{4}$ environ avec de l'eau distillée, bouillie et refroidie dans un courant d'acide carbonique. Le liquide était traité ensuite avec précaution par un courant d'hydrogène sulfuré, de façon à transformer l'iode en acide iodhydrique. Dès que le liquide n'avait plus qu'une teinte jaune pâle, le courant de gaz était suspendu; puis nous ajoutions

(1). FRESENIUS (Trad. GAUTIER), 8^e édit., Tome I, p. 431.

goutte à goutte au liquide une solution aqueuse saturée d'hydrogène sulfuré, jusqu'au moment précis où la teinte jaune disparaissait. A ce moment, le volume du liquide était amené jusqu'au trait de jauge à l'aide d'eau exempte d'air. Par agitation vigoureuse, la presque totalité du soufre, précipité sous forme de soufre mou, se rassemblait en une boule visqueuse qui restait adhérente au verre. Le liquide était alors introduit dans une ampoule à décantation dont la partie rétrécie était garnie d'un tampon de coton de verre convenablement tassé. En y faisant barbotter un courant assez rapide d'acide carbonique pendant $1/4$ d'heure, nous chassions l'air qui y était contenu et finalement l'ouverture supérieure de l'ampoule était reliée à un appareil de Kipp à acide carbonique. Les quantités de solution nécessaires pour nos expériences étaient soutirées par le robinet de l'ampoule.

Grâce à ces précautions et en ayant soin de mettre le liquide au frais et à l'abri de la lumière, nous arrivions à conserver la solution d'acide iodhydrique à peu près incolore pendant 15 à 20 jours.

Le titre de cette solution était vérifié à l'aide d'une solution alcaline type.

Enfin l'eau distillée que nous utilisions dans nos expériences était toujours privée d'air par ébullition et conservation dans une atmosphère d'acide carbonique.

Disposition des expériences.

La plus grande partie de nos expériences ont été faites en mélangeant équivalent à équivalent, les solutions titrées d'iode et d'acide arsénieux (ou d'acide iodhydrique et d'acide arsénique) de façon à obtenir une solution décimale (N/10) que, par dilution convenable, nous amenions à N/13,3, N/20, N/40, N/80 (ou selon les cas, N/50, N/100). Nous constituions ainsi des séries de concentration décroissante mais où l'acide arsénieux et l'iode restaient dans le même rapport, ce qui nous a permis de nous rendre compte de l'influence de la concentration sur l'équilibre dans diverses conditions et de comparer cet équilibre avec celui obtenu, dans des conditions analogues, à partir des dérivés phénylés de l'acide arsénieux.

Présentation des résultats.

Pour plus de commodité, les concentrations des liqueurs sont représentées en milli-équivalent par litre, de sorte que pour

Une solution N/10 la concentration C =	100
— N/13,33 —	= 75
— N/20 —	= 50
— N/40 —	= 25
— N/50 —	= 20
— N/80 —	= 12,5
— N/100 —	= 10

D'une manière générale, si nous appelons D la dilution (c'est parex., pour une solution N/40 D = 40), pour passer de la concentration C à la dilution D et réciproquement, il suffit d'utiliser la relation

$$C \times D = 1.000 \quad \text{d'où} \quad C = \frac{1.000}{D} \quad D = \frac{1.000}{C}$$

L'atome d'iode (127) étant pris pour base, l'équivalent pour l'acide iodhydrique est 128, pour l'anhydride arsénieux : $\frac{\text{As}^2\text{O}^3}{4}$ soit 49,50 et pour l'anhydride arsénique : $\frac{\text{As}^2\text{O}^5}{4}$ soit 58,75.

Le milliéquivalent est donc	{	pour l'iode	0,127
		pour HI	0,128
		pour As^2O^3	0,0495
		pour As^2O^5	0,0585

En général dans la 1^{re} colonne est inscrit le nombre de centimètres cubes d'iode N/10 libre dans le volume total du liquide de l'expérience. C'est le chiffre brut donné directement par lecture sur la burette graduée.

Dans la deuxième colonne on trouve un rapport qui représente l'état d'équilibre du système. Nous avons choisi pour cela le rapport de l'arsenic transformé dans le sens direct (arsenic pentavalent) à l'arsenic total (multiplié par cent pour éviter les nombres fractionnaires), soit 100 As^v/As total. Nous nommons ce rapport : taux d'oxydation.

Ces résultats sont souvent traduits graphiquement.

Expériences.

Notre premier soin a été de déterminer le temps nécessaire pour arriver à l'équilibre et, par la même occasion, l'influence de la température sur cette vitesse de réaction, mais d'une façon seulement approximative.

Ensuite nous avons tenu à vérifier si la réaction était bien une réaction d'équilibre et par conséquent si l'équilibre obtenu était le même que l'on fit réagir soit As^2O^3 et I soit As^2O^5 et HI.

En possession de ces deux données, nous avons déterminé comment variait l'équilibre en fonction de la concentration dans le but de comparer les résultats avec ceux obtenus dans des conditions analogues en employant les dérivés phénylés.

C'est alors que nous fûmes amenés à constater l'influence des iodures sur cet équilibre ainsi que celle de l'alcool, faits que nous avons étudiés quantitativement avant de passer à l'étude des dérivés phénylés de l'acide arsénieux.

1° Vitesse de réaction entre As^2O^3 et I à diverses températures.

L'iode et l'acide arsénieux sont au titre N/10 ($C = 100$).

La réaction a lieu dans le premier cas à $+ 30^\circ$, dans le second cas à $+ 4^\circ$.

TABLEAU 1.

TEMPS		Iode N/10 libre dans 40 cm ³ de liquide	Taux d'oxydation As ^v /As total
—			
	minutes	cm ³	
à + 30°	0,15.....	3,7	90,8
	0,30.....	2,2	94,5
	1,38.....	2,	95,
	3,00.....	1,8	95,5
	24,00.....	1,8	95,5
à + 4°	0,10.....	11,8	70,5
	0,20.....	7,8	80,5
	0,40.....	6,	85,
	2,40.....	3,2	92,
	5,20.....	2,4	94,
	24,00.....	2,	95,
	48,00.....	1,8	95,5

En même temps, nous avons voulu nous rendre compte si les deux méthodes (titrage à l'hyposulfite et colorimétrie) donnaient des résultats comparables.

Nous donnons ci-dessous les chiffres obtenus par les deux méthodes dans les conditions de l'expérience ci-dessus à $+ 30^\circ$.

Taux d'oxydation As^v/As total

Par hyposulfite	90,8	94,5	95,0	95,5	95,5
Par colorimétrie	90,5	94,0	95,4	95,8	95,8

Ce tableau montre la différence considérable de vitesse entre la réaction effectuée à $+ 30^{\circ}$ et celle effectuée à $+ 4^{\circ}$, puisque dans le premier cas l'équilibre peut être considéré comme atteint au bout de 2 h. à 3 h., tandis que dans le deuxième cas l'équilibre n'est pas encore établi au bout de 24 heures. Par contre, l'état d'équilibre obtenu est pratiquement le même aux deux températures considérées, ou, plus exactement, s'il existe une différence, notre méthode n'est pas assez sensible pour la mettre en évidence.

2° Comparaison au point de vue de l'équilibre entre la réaction effectuée en sens direct ($\text{As}^2\text{O}^3 + \text{I}$) et celle effectuée en sens inverse ($\text{As}^2\text{O}^3 + \text{HI}$). Influence de la concentration sur l'équilibre. — Nous avons opéré à des concentrations variables, mais les deux constituants étaient toujours opposés équivalent à équivalent. Les expériences ont été faites à $+ 30^{\circ}$.

La détermination de l'iode resté libre était faite au bout de 24 heures, temps plus que suffisant pour être sûr d'avoir atteint l'équilibre.

TABLEAU 2.

Concentration. As^2O^3 en milliéquivalent par litre	Sens direct : $\text{As}^2\text{O}^3 + \text{I}$		Sens inverse : $\text{As}^2\text{O}^3 + \text{HI}$	
	Iode N/10 libre pour 40 cm^3 de liquide	Taux d'oxydation $\text{As}^{\text{v}}/\text{As}$ total	Iode N/10 libre pour 40 cm^3 de liquide	Taux d'oxydation $\text{As}^{\text{v}}/\text{As}$ total
	cm^3		cm^3	
200.....	10,9	86,4	»	»
100.....	2,	95,	2,2	94,5
75.....	1,05	96,9	1,15	96,5
50.....	0,35	98,3	0,35	98,3
25.....	incolore	100,	incolore	100

De l'examen des chiffres ci-dessus, nous pouvons déduire les conclusions suivantes :

1° La constitution du mélange pour lequel il y a équilibre entre les quatre constituants reste la même, quel que soit le sens dans lequel on effectue la réaction.

2° Le taux d'oxydation $\text{As}^{\text{v}}/\text{As}$ total diminue avec la concentration. De 86,4 pour une solution de concentration 200 (solution N/5), il atteint 98,2 pour une solution de concentration 50 (solution N/20) et l'oxydation devient pratiquement totale quand la concentration descend à 25 (solution N/40).

3° **Influence des iodures.** — Dans nos premières expériences, nous avons employé pour l'étude de la réaction la solution

classique décimale d'iode contenant environ 25 gr. d'iodure pour 1.000 cm³. Nous fûmes surpris de constater que le résultat n'était pas le même que celui obtenu en partant de $\text{As}^2\text{O}^3 + \text{HI}$, comme on peut le voir en comparant le tableau ci-dessous avec les résultats du tableau 1.

TABLEAU 3.

	Concentration As^2O^3 en milliéquivalent par litre	Iode N/10libre pour 40 cm ³ de liquide	Taux d'oxydation As^3/As total	Taux d'oxydation sans iode (Cf tableau 2)
		cm ³		
Emploi d'une liqueur d'iode N/10 contenant 25 grammes d'iodure par litre	100.....	5,5	86,3	95,
	75.....	2,9	90,4	96,9
	50.....	1,	95,	98,3
	25.....	0,15	98,4	100,

Comme nous avions la conviction que la réaction étudiée était une réaction d'équilibre, nous avons émis l'hypothèse que ce désaccord était dû à la présence de l'iodure. En effet, en ajoutant aux expériences réalisées au moyen de $\text{As}^2\text{O}^3 + \text{HI}$ (sens inverse) une quantité d'iodure égale à celle introduite dans les expériences du tableau 3 par la liqueur d'iode, nous avons retrouvé les mêmes chiffres.

TABLEAU 4.

	Concentration, As^2O^3 en milliéquivalent par litre	Iode N/10libre pour 40 cm ³ de liquide	Taux d'oxydation As^3/As total	Taux d'oxydation sens direct (Cf tableau 3)
		cm ³		
Avec la même proportion d'iodure que dans le tableau 3.	100.....	5,3	86,8	86,3
	75.....	3,	90,	90,4
	50.....	1,1	94,6	95,
	25.....	0,15	98,4	98,4

Connaissant l'influence des électrolytes sur la dissociation électrolytique des acides, nous nous serions plutôt attendus à voir l'iodure diminuer l'activité de l'acide iodhydrique et par conséquent augmenter la proportion d'acide arsénieux transformé. Or c'est le contraire qui se produit. A concentration égale, la quantité d'acide arsénieux oxydé est plus forte en l'absence de l'iodure qu'en sa présence. C'est-à-dire qu'à la concentration $C = 100$ (N/10) l'addition de 2,5 % d'iodure de potassium suffit pour abaisser le taux d'oxydation de 95 % à 87 %.

Ce phénomène nous a paru intéressant à étudier et nous a mené à quelques applications pratiques.

Il faut remarquer que ROEBUCK n'avait pu faire cette observation, par suite même des conditions où il se plaçait.

En effet, dans toutes ses expériences, il a soin de maintenir constante la concentration en iodure. Les conclusions générales qu'il tire de ses expériences ne nous paraissent pas critiquables, l'addition d'iodure ne changeant pas la nature de la réaction, mais la valeur absolue des chiffres trouvés par cet auteur est évidemment erronée.

Nous avons successivement examiné l'influence de l'iodure de potassium sur la vitesse de la réaction et sur l'équilibre.

Influence de KI sur la vitesse de réaction. — Nous avons déterminé la vitesse de réaction dans le sens direct et dans le sens inverse pour une concentration d'iodure telle que l'équilibre obtenu représente un taux d'oxydation s'approchant de 50 %.

Les expériences ont été faites à + 30° en solution C = 100 (N/10) avec une teneur en iodure de 15 %.

Nous avons opéré dans les deux sens.

TABEAU 5.

TEMPS —	Sens direct $[As^2O^3 + I]$		Sens inverse $[As^2O^5 + HI]$	
	Iode N/10 litre pour 40 cm ³ de liquide	Taux d'oxydation As ^v /As total	Iode N/10 litre pour 40 cm ³ de liquide	Taux d'oxydation As ^v /As total
h. m.	cm ³		cm ³	
0,5	31,8	21,5	4,6	88,5
0,10	30,8	26,	6,	85,
0,20	29,	27,5	8,6	78,5
0,40	27,6	31,	13,2	67,
1,20	25,8	35,5	18,8	53,
2,40	24,4	39,9	»	»
5,20	»	»	24,0	40,
18,	24,2	39,5	24,2	39,5

La réaction demande donc dans le sens direct plus de deux heures à 30° pour atteindre son état d'équilibre et dans le sens inverse environ quatre heures. Le premier chiffre est tout à fait comparable à celui que nous avons trouvé dans l'étude de la vitesse de réaction en absence d'iodure (Cf. tableau 1).

Comme précédemment, la réaction effectuée soit dans un sens soit dans l'autre aboutit au même état d'équilibre.

Influence de l'iodure sur l'équilibre. — Le problème a été examiné de deux façons différentes.

D'abord, nous nous sommes placés dans les conditions des précédentes expériences relatives à l'influence de la concentration (Cf. tableau 2), mais en opérant en présence d'une proportion constante de KI.

Ces expériences sont résumées ci-dessous. Elles ont été faites à + 30° avec 10 et 20 % de KI et les titrages exécutés au bout de 24 heures.

TABLEAU 6.

PROPORTION D'IODURE DE POTASSIUM :

Concentration. As ² O ³ en milliéquivalent par litre	10 %		20 %		Taux d'oxydation sans iodure (Cf tableau 2)
	Iode N/10 libre pour 40 cm ³ de liquide	Taux d'oxydation As ₇ /As total	Iode N/10 libre pour 40 cm ³ de liquide	Taux d'oxydation As ₇ /As total	
	cm ³		cm ³		
100.....	14,9	62,8	24,	40,	94,5
50.....	6,3	68,5	11,2	44,	98,3
25.....	2,	80,	4,2	58,	100,
10.....	0,6	85,	1,3	68,	

Nous avons ensuite étudié, pour une concentration déterminée en As²O³, l'effet de dose croissante d'iodure. Nous avons parallèlement examiné l'influence d'une quantité équivalente (au point de vue moléculaire) d'iodure de sodium.

Le tableau ci-dessous résume nos résultats. L'acide arsénieux et l'iode ont été employés en solution N/10 (C = 100).

TABLEAU 7.

		Iodure %						
		0	5	10	20	30	40	50
Iode N/10 libre dans 40 cm ³ de liquide..... en cm ³	KI	2,	8,	14,9	24,	29,8	34,	
	NaI	1,8	8,2	14,5	24,	29,5	33,1	38,2
Taux d'oxydation As ₇ /As total.		95,	80,	62,8	40,	25,5	15,	4,5

Ce tableau montre d'abord que, à molécule égale, les deux iodures peuvent se remplacer mutuellement, puisqu'ils produisent exactement le même effet.

Par addition d'une quantité suffisante d'iodure, la réaction peut être en quelque sorte totalement inversée, puisque dans le cas que nous avons étudié, sans addition d'iodure, l'équilibre s'établit

lorsque 95 % de l'arsenic total ont été transformés en arsenic pentavalent (As^2O^5) tandis que, avec addition de 50 % d'iodure, la réaction s'arrête dès que le taux de l'arsenic pentavalent a atteint 4,5. Autrement dit 95,5 % de l'arsenic total restent à l'état trivalent (As^3O^3).

Enfin, comme le met en évidence la traduction graphique du phénomène (graphique n° 2, p. 20), l'équilibre qui au début se déplace rapidement avec des quantités relativement faibles d'iodure ne se déplace que de plus en plus lentement quand on arrive aux grosses concentrations, de sorte que, en prolongeant la courbe, il semble qu'il faille une concentration infiniment grande en iodure pour inverser entièrement la réaction, autrement dit pour empêcher totalement l'oxydation d' As^2O^3 .

4° Influence de l'alcool. — Dans l'étude que nous poursuivions, l'insolubilité dans l'eau des dérivés phénylés de l'acide arsénieux nous obligeait à opérer en milieu alcoolique, c'est pourquoi nous avons été amené à étudier l'influence de l'alcool sur la marche de la réaction.

Comme pour le cas de l'iodure, nous avons successivement examiné l'influence de l'alcool sur sa vitesse et sur son équilibre.

Influence de l'alcool sur la vitesse de réaction. — Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous. L'acide arsénieux et l'iode sont à la concentration $C = 100$ (N/10); le milieu contient 50 % d'alcool en volume. La température était de $+ 30^\circ$.

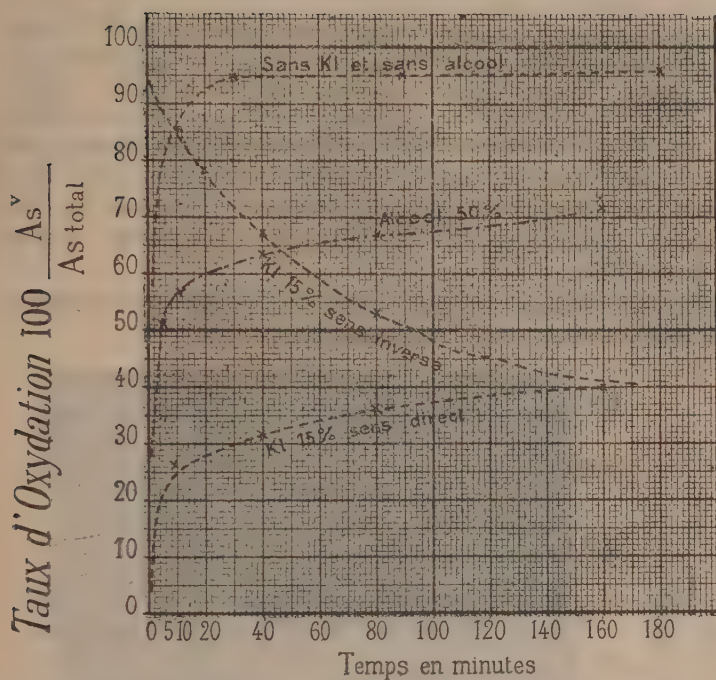
TABLEAU 8.

Temps.....	5 m.	10 m.	20 m.	40 m.	1 h.20	2 h.40	10 h.
Iode N/10 libre pour 40 cm ³ de liquide	19cm ³ 8	17cm ³ 4	16cm ³ 2	14cm ³ 8	13cm ³ 2	11cm ³ 4	11cm ³ 5
Taux d'oxydation As ^v /As total	50,5	56,5	59,5	63,	67,	71,5	»

On peut donc dire qu'au bout de deux à trois heures, à la température de 30° , la réaction arrive à son état d'équilibre.

C'est à peu près le même chiffre que pour le cas de l'iodure.

Nous avons traduit graphiquement côte à côte les vitesses de réaction observées pour les trois cas envisagés ; sans iodure ni alcool, avec iodure et avec alcool. Les courbes obtenues mettent bien en évidence l'action de l'iodure et de l'alcool sur la vitesse et l'équilibre de la réaction (graphique n° 4).



Vitesses comparées de la réaction $\left\{ \begin{array}{l} 1^\circ \text{ seule} \\ 2^\circ \text{ en présence d'alcool} \\ 3^\circ \text{ en présence de KI} \end{array} \right.$

Graphique N°1

Influence de l'alcool sur l'équilibre. — Nous nous sommes d'abord assurés que l'équilibre était indépendant du sens de la réaction. La réaction, même en présence d'alcool, reste donc une réaction d'équilibre.

Nous avons tenu aussi à examiner si l'acide iodhydrique ne réagissait pas sur l'alcool. Nous avons constaté que dans les limites de durée de nos expériences, cette petite erreur était tout à fait négligeable. Nous croyons inutile de relater ces expériences.

Ces deux points établis, nous avons étudié l'influence de l'alcool sur l'équilibre, en calquant nos expériences sur celles de l'iode, c'est-à-dire en déterminant le déplacement de l'équilibre en fonction de la concentration en alcool.

Les réactifs sont employés à la concentration $C = 100$ (N/10) et ont été maintenus 3 jours à $+30^\circ$. La concentration de l'alcool a varié (en volume) de 0 à 75 %.

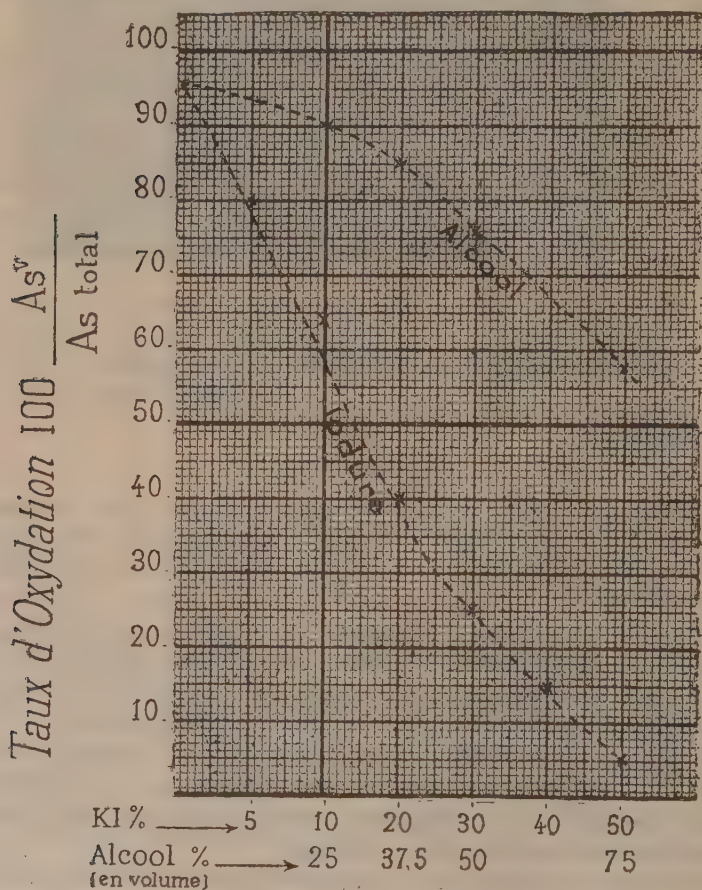
Voici les résultats obtenus :

TABLEAU 9.

Alcool % (en volume).....	0	25	37,5	50	75
Iode N/10 libre dans 40 cm ³ de liquide.....	2cm ³	4cm ³	7cm ³ 4	9cm ³ 5	17cm ³
Taux d'oxydation As ^v /As total	95,	90,	84,5	76,	58,

On voit donc nettement que l'équilibre se déplace dans le sens inverse (diminution du taux d'oxydation ou augmentation de la réduction) en fonction de la concentration en alcool. Ce taux d'oxydation descend de 95 à 58 quand le pourcentage d'alcool passe de 0 à 75 %.

La représentation graphique donne une courbe qui est figurée près de celle obtenue avec les iodures (graphique n° 2).



*Influence de la concentration
de KI et de l'alcool sur l'équilibre*

Graphique N° 2

5° Action combinée de l'alcool et de l'iodure. — L'addition d'iodure au liquide alcoolique produit le même phénomène qu'en milieu aqueux, de sorte que l'action de l'iodure et celle de l'alcool viennent se superposer et arrivent ainsi à réduire considérablement le taux d'oxydation de l'arsenic comme le montre les tableaux ci-dessous :

TABLEAU 10.

Concentration As ² O ³ en milliéquivalent par litre		Iodure 10 %		
		Iode N/10 libre pour 40 cm ³ de liquide	Taux d'oxydation As ^v /As total	Taux d'oxydation <i>sans alcool</i> (Cf tableau 6)
		cm ³		
50 % d'alcool	100.....	28,	30,	62,8
	50.....	12,9	35,6	68,5
	25.....	6,2	38,	80,
	10... ..	2,4	40,	85,

TABLEAU 11.

Concentration As ² O ³ en milliéquivalent par litre		Iodure 20 %		
		Iode N/10 libre pour 40 cm ³ de liquide	Taux d'oxydation As ^v /As total	Taux d'oxydation <i>sans alcool</i> (Cf tableau 6)
		cm ³		
50 % d'alcool	100.....	35,2	12,	40,
	50.....	17,	15,	44,
	25.....	8,1	19,	58,
	10.....	3,2	20,	68,

Nous pouvons comparer ces chiffres à ceux obtenus dans les mêmes conditions, mais en l'absence d'alcool, chiffres que nous reproduisons dans les tableaux 10 et 11.

Nous voyons que, en solution de concentration C=100 (N/10), à concentration égale de KI, l'addition de 50 % d'alcool abaisse le taux d'oxydation de 62,8 à 30 % (pour 10 % de KI) et de 40 à 12 % (pour 20 % de KI). Le taux s'abaisse donc à 52 % de sa valeur primitive dans le cas de 10 % d'iodure et de 70 % dans le cas de 20 % d'iodure par simple addition d'alcool.

Cet abaissement ne varie pas d'ailleurs d'une façon très considérable en fonction de la dilution du système, de 47,5 à 55 dans le premier cas, de 63,9 à 70,6 dans le deuxième cas. On peut donc dire que l'influence de l'alcool est d'autant plus considérable que

la concentration de l'iodure est plus élevée, comme le montre nettement le tableau ci-dessous qui donne les chiffres obtenus pour une solution d'acide arsénieux de concentration 100 (N/10.)

TABLEAU 12.

Iodure ‰	Taux d'oxydation As _v /As total		Abaissement du taux d'oxydation
	sans addition d'alcool	avec 50 ‰ d'alcool	
0	95,	76,	20, ‰
10	62,8	30,	52,4
20	40,	12,	70,

CHAPITRE II.

Etude de la Réaction entre l'iode et les dérivés phénlyés de l'acide arsénieux.

Notre étude a porté sur les oxydes de monophénylarsine, de diphénylarsine et la triphénylarsine et, pour l'étude de la réaction inverse, sur les composés oxygénés de l'arsenic pentavalent correspondants, c'est-à-dire l'acide diphénylarsinique et l'hydrate d'oxyde de triphénylarsine.

Avant d'aborder l'étude de la réaction de l'iode sur les dérivés de l'arsenic trivalent et celle de la réaction inverse c'est-à-dire de l'acide iodhydrique sur les dérivés de l'arsenic pentavalent, nous allons exposer brièvement la préparation de ces divers corps à partir des produits fournis par l'industrie.

Réactifs.

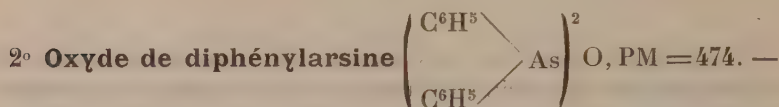
1° Oxyde de Monophénylarsine $C^6H^5-As = O$, PM = 168. — Nous avons préparé ce produit à partir du chlorure de monophénylarsine $C^6H^5-AsCl^2$ obtenu par distillation fractionnée dans le vide du mélange industriel des chlorures de phénylarsine bruts. Ce chlorure de phénylarsine titrait 85 à 90 % de produit pur. Les principales impuretés étaient le chlorure d'arsenic $AsCl^3$, le diphényle $(C^6H^5)^2$ et le chlorure de diphénylarsine.

Environ 150 gr. de ce produit ont été traités par 300-400 cm³ d'eau en présence d'héliantine et additionnés de lessive de soude jusqu'à teinte jaune persistante. A la suite d'un broyage énergique, la masse poisseuse des oxydes se rassembla au fond du mortier. Après décantation du liquide surnageant et lavage à l'aide d'une petite quantité d'eau, la masse ne tarda pas à se solidifier. Elle fut traitée au bain-marie par une solution de soude à 10 % en quantité suffisante pour dissoudre l'oxyde de diphénylarsine, tandis que

le diphenyle et l'oxyde de diphenylarsine insolubles dans la soude, restèrent inattaqués. Au liquide décanté et filtré fut ajouté, en présence d'héliantine, de l'acide chlorhydrique jusqu'à coloration rose. L'oxyde de monophénylarsine se précipita sous forme d'une masse pâteuse qui bientôt devint solide. Ce produit lavé et séché fut purifié par cristallisation dans l'alcool. Il pesait alors environ 70 gr. Il fut titré comme nous l'indiquons plus loin :

Prise d'essai.....	0,3931	0,3060
Iode N/10 consommé.....	46 cm ³	36 cm ³
Calculé d'après l'iode.....	0,3890	0,3025
PM C ⁶ H ⁵ As = O = 168	1 cm ³ iode N/10 = 0,0084	

Le titre est donc voisin de 99 0/0.



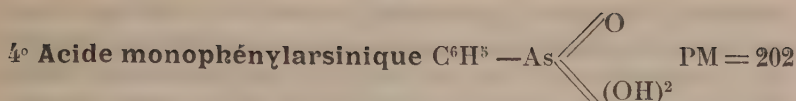
66 gr. de chlorure de diphenylarsine cristallisé pur ont été dissous dans 250 cm³ alcool à 95° et traités par 32 à 33 gr. de soude pure dissoute dans 60 à 70 cm³ d'eau. Après addition de 3 à 4 fois son volume d'eau, le liquide fut épuisé à quatre reprises par 100 cm³ de chloroforme. Par évaporation du chloroforme, l'oxyde cristallisa. Les cristaux furent broyés avec environ 40 cm³ d'alcool, essorés et séchés à l'air. Ils pesaient environ 57 gr

Le produit a été titré comme il est indiqué plus loin :

Prise d'essai.....	0,5920	0,6120
Iode N 1/0 consommé.....	49 cm ³ 9	51 cm ³ 7
Calculé (d'après l'iode)....	0,5913	0,6126
PM [(C ⁶ H ⁵) ₂ As] ² O = 474	1 cm ³ d'iode N/10 = 0,01185	

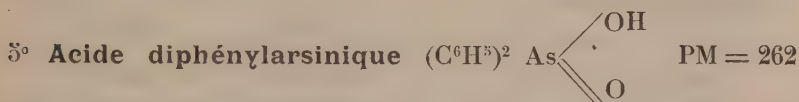
3° Triphenylarsine (C⁶H⁵)₃As. — Nous avons obtenu ce produit à l'état pur par cristallisation dans l'alcool du produit industriel qui contient comme impuretés surtout des matières résineuses brunes et du diphenyle en observant la précaution suivante : à l'ébullition, l'alcool dissout de grandes quantités de triphenylarsine ; mais si la solution est trop concentrée, le corps se dépose avant 60° à l'état liquide en dissolvant les impuretés. Pour que le produit se sépare à l'état cristallisé, il faut que cette séparation ne s'opère qu'au-dessous de 60°, ce qui s'obtient en ne dépassant pas la dose de 100 à 120 gr. de produit brut pour 1 litre d'alcool à 95°.

Nous nous sommes assurés de la pureté du produit par son point de fusion F = + 60°.



Ce produit nous a été fourni obligeamment par M. BOUGAULT.

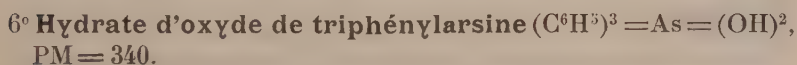
On l'obtient avec d'excellents rendements en faisant réagir l'acide arsénieux dissous dans un excès d'une solution aqueuse de carbonate de soude sur la diazoïque de l'aniline, en présence de sulfate de cuivre comme catalyseur et à la température de 50° environ (1).



Nous avons obtenu cet acide par oxydation du chlorure de diphenylarsine au moyen de l'acide nitrique.

25 gr. de chlorure de diphenylarsine ont été traités par 50 cm³ à 60 cm³ d'acide azotique ordinaire. L'attaque eut lieu à froid avec dégagement de chlore et fut terminée au bain-marie. D'abondantes vapeurs nitreuses se dégagèrent pendant que se séparait une huile qui par refroidissement se prit en masse constituée par le nitrate de l'acide diphenylarsinique (F = + 125°). En décomposant ce nitrate par ébullition prolongée avec 200 à 250 cm³ d'eau, l'acide se sépara par refroidissement et fut purifié par dissolution dans l'eau bouillante.

Nous avons obtenu ainsi environ 20 gr. d'un corps cristallisé en belles aiguilles. Son point de fusion fut trouvé de 173°-174° (Les auteurs donnent + 174°).



Nous avons préparé ce corps en transformant la triphenylarsine en dichlorotriphenylarsine $(C^6H^5)^3 AsCl^2$ et hydrolysant par l'eau le produit obtenu.

14 grammes de triphenylarsine dissous dans 60 cm³ de chloroforme (exempt d'alcool) ont été saturés à froid par un courant de chlore. La solution chloroformique fut chauffée au bain-marie pendant une heure avec 300-400 cm³ d'eau en agitant fréquemment et vigoureusement ; puis le liquide saturé par la soude fut épuisé à 4 reprises par 50 cm³ de chloroforme. Par évaporation du chloroforme se produit une masse cristalline pâteuse qui retient énergiquement le dissolvant. Cette masse broyée et séchée à une douce chaleur pesait environ 15 gr. Pour avoir l'hydrate d'oxyde

(1) Rapport de MM. BOUGAULT et ROBIN à l'Inspection des Etudes et Expériences chimiques, Juillet 1918.

cristallisé, la totalité du produit fut dissoute dans 1.100 cm³ d'eau bouillante. Par refroidissement, nous avons recueilli 5 gr. de produit cristallisé (1^{er} jet). Par concentration des eaux-mères à 500-550 cm³ et refroidissement de la solution nous avons obtenu à nouveau 5 gr.,50 de produit cristallisé (2^e jet).

Quand on chauffe l'hydrate d'oxyde de triphénylarsine il commence par fondre en perdant son eau et se transforme en oxyde de sorte que le produit se solidifie et ne fond plus alors qu'au point de fusion de l'oxyde.

Nous avons trouvé :

	1 ^{re} Fusion	2 ^e Fusion
1 ^{er} jet.....	113°-115°	190°
2 ^e jet.....	118°120° (peu net)	190°
D'après les auteurs.....	115°116°	189°

Pour l'usage de ces divers réactifs, nous avons préparé des solutions alcooliques titrées par pesée du produit pur et dissolution dans l'alcool à 95°. Nous en prélevons des volumes déterminés en nous efforçant de faire ce prélèvement à la température même à laquelle la solution avait été préparée.

Pour l'oxyde de monophénylarsine, nous avons facilement obtenu des solutions N/2,5, c'est-à-dire à 33,6 $\frac{0}{100}$, l'équivalent par rapport à l'iode étant $\frac{\text{Poids moléculaire}}{2} = \frac{168}{2} = 84$.

Pour l'oxyde de diphenylarsine, la concentration était N/5, c'est-à-dire à 23,7 $\frac{0}{100}$, l'équivalent par rapport à l'iode étant $\frac{\text{PM}}{4} = \frac{474}{4} = 118,5$.

Pour la triphénylarsine également nous avons préparé une solution N/5 à 30,6 $\frac{0}{100}$ (PM = 306. Equivalent = 153); mais celle-ci laissa au bout de quelques jours déposer des cristaux de triphénylarsine de sorte que, 10 jours après sa préparation, son titre était tel que 10 cm³ équivalaient à 14 cm³ d'iode N/10.

La préparation des solutions des acides n'a présenté aucune difficulté, ces corps étant très solubles dans l'alcool.

Technique.

Une première difficulté provint du fait de la vitesse de réaction, comme nous l'avons déjà signalé. Nous avons constaté que cette vitesse très lente pour l'acide arsénieux, surtout en présence d'alcool, était au contraire très rapide avec ses dérivés phénylés

de sorte qu'il nous devenait impossible d'opérer par titration à l'aide de l'hyposulfite et nous avons été obligé de recourir à la méthode colorimétrique.

Ces mesures colorimétriques ont été faites au moyen du colorimètre de Duboscq, en prenant comme terme de comparaison une solution d'iode de titre aussi voisin que possible de celui de la solution à examiner et de composition analogue à cette solution. Selon que nous opérons dans l'alcool à 50° ou 95°, avec ou sans iodure, la solution type d'iode était faite dans l'alcool à 50° ou à 95° avec le même taux d'iode.

Toutes les fois que la chose était possible, nous avons pris comme terme de comparaison trois hauteurs différentes en faisant à chaque fois deux déterminations, soit en totalité 6 mesures. C'est la moyenne de ces 6 mesures qui nous a servi pour nos calculs.

Dès nos premières expériences avec les dérivés phénylés, qui avaient pour but de comparer leur action vis-à-vis de l'iode avec celle de l'acide arsénieux, nous nous heurtions à l'insolubilité de ces produits dans l'eau et c'est ce qui nous a amené, au chapitre précédent, à instituer des expériences dans lesquelles nous avons opéré en présence d'alcool.

Disons de suite que, même dans ces conditions, cette comparaison ne nous a été possible que pour l'oxyde de monophénylarsine qui est encore suffisamment soluble dans l'alcool à 50°. Nous avons pu réaliser péniblement quelques expériences avec l'oxyde de diphenylarsine, mais ce nous fût tout à fait impossible avec la triphénylarsine.

Après avoir ainsi relié, dans la mesure du possible, nos expériences concernant les dérivés phénylés avec les expériences du chapitre précédent, nous avons procédé à une étude comparative des trois dérivés au sein de l'alcool à 95° avec ou sans addition d'iode.

Expériences en présence d'alcool à 50°.

1° Avec l'oxyde de monophénylarsine.

En préparant une solution contenant, dans l'alcool à 50°, équivalents égaux d'oxyde de monophénylarsine et d'iode à la concentration $C=100(N/10)$, nous avons constaté, au bout de quelques secondes, une décoloration presque totale. Il suffisait d'ailleurs d'étendre le liquide de son volume d'eau pour faire disparaître la légère coloration résiduelle.

Nous nous trouvions donc tout à fait à la limite de l'oxydation totale.

En présence de KI, nous avons fait la même constatation qu'avec l'acide arsénieux. L'iodeure déplace l'équilibre en entravant l'oxydation de l'oxyde de monophénylarsine.

Voici un résumé de nos résultats :

TABLEAU 43.

Concentration Arsenic en milliéquivalent par litre	Taux de l'Iodure			
	20 %		50 %	
	Hauteur observée (1)	Taux d'oxydation Asv/As total	Hauteur observée (2)	Taux d'oxydation Asv/As total
100	8,1	93,7	6,2	67,5
75	11,1	93,9	9,1	68,2
50	17,7	94,4	14,9	73,2

(1) En comparant, à une solution type d'iode de concentration 5 (N/200) à la hauteur 10.

(2) En comparant à une solution type d'iode de concentration 20 (N/50) à la hauteur 10.

En constate d'abord qu'avec 20 % de NaI 94 à 95 % de l'oxyde de monophénylarsine sont encore transformés. Avec 50 % de NaI, le taux s'abaisse à 73-67 %.

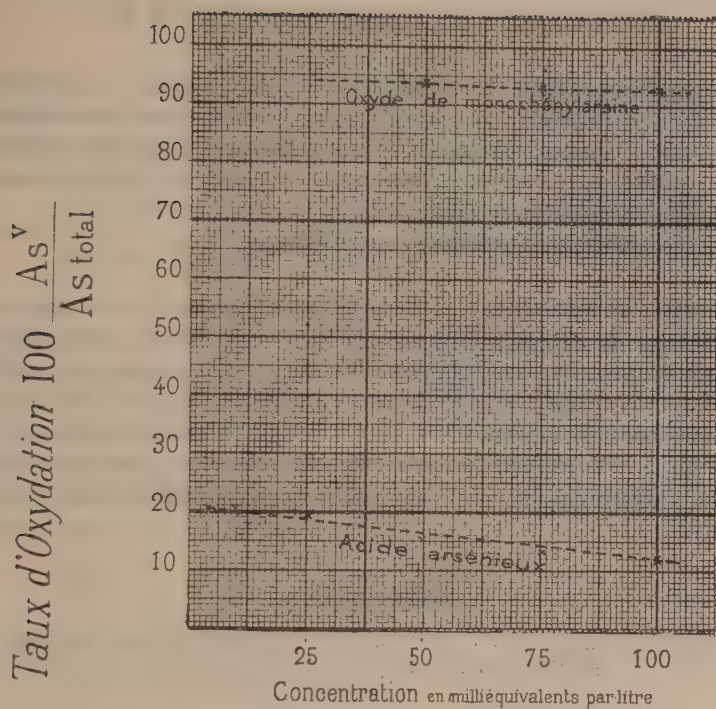
Si nous comparons ces résultats à ceux donnés par l'acide arsénieux, nous remarquons une différence considérable à la fois dans la vitesse de réaction et dans l'équilibre.

Nous constatons que dans les mêmes conditions de concentration :

1° *Sans addition d'iodeure*, avec l'oxyde de monophénylarsine l'oxydation est pratiquement totale, tandis que avec l'acide arsénieux le taux d'oxydation atteint seulement 75 %.

2° *Avec addition d'iodeure*, la différence est encore plus nette. Avec 20 %, tandis que 94 % de l'oxyde de phénylarsine sont transformés, le pourcentage n'est que de 12 % avec l'acide arsénieux. Avec 50 %, l'oxydation de l'acide arsénieux est arrêtée, tandis que le taux d'oxydation de l'oxyde de phénylarsine atteint 68 à 73 %.

Ces résultats sont mis en évidence par le graphique ci-contre :



Comparaison entre l'oxydabilité de As^2O^3 et celle de $C^6H^5As=O$ (en présence de 50% d'alcool et 20% d'iode)

Graphique N° 3

2° Avec l'oxyde de diphenylarsine.

La différence d'oxydabilité que nous venons de constater entre l'acide arsénieux et l'oxyde de monophénylarsine s'accroît encore si nous comparons l'acide arsénieux et l'oxyde de diphenylarsine.

Nous avons en effet constaté que dans l'alcool à 50°, la réaction entre équivalents égaux d'iode et d'oxyde de diphenylarsine était totale non seulement en l'absence d'iode, mais même en présence de 20 % de ce sel et que l'équilibre ne commence à apparaître qu'en opérant en présence de 50 % d'iode.

Expériences en présence d'alcool à 95°.

Nous avons réduit nos expériences à deux séries, la première avec l'alcool à 95° seul, la deuxième en ajoutant de l'iodure, mais nous avons remplacé l'iodure de potassium par celui de sodium, plus soluble dans l'alcool. Nous avons eu soin de neutraliser au préalable l'alcalinité de l'iodure.

Voici, brièvement résumés, les résultats.

Vitesse de réaction. — Nous avons commencé par comparer les vitesses de réaction entre l'iode et les oxydes de monophénylarsine, diphenylarsine et la triphénylarsine à la température ordinaire, avec et sans addition de NaI au sein de l'alcool à 95° et à la concentration $C=100$ (N/10). Dans ce but, nous mélangeons les solutions, nous les introduisons de suite dans la cuve du colorimètre et faisons une série de mesures à des intervalles déterminés.

TABLEAU 14.

Vitesse de réaction avec l'iode des trois dérivés à la concentration 100 (N/10) au sein de l'alcool à 95 ($T=+15^\circ$).

TEMPS	Oxyde de monoph.		Oxyde de diphen.		Triphénylarsine	
	Hauteur observée (1) —	Taux d'oxydation As ^v /As total	Hauteur observée (1) —	Taux d'oxydation As ^v /As total	Hauteur observée (1) —	Taux d'oxydation As ^v /As total
0 ^m 30 ^s	2,5	60,	7,9	87,3	9,9	89,9
1 ^m 30 ^s	3,3	69,7	8,	87,5	9,9	89,9
3 ^m	3,8	73,7	8,	87,5	»	»
6 ^m	4,5	77,8	»	»	»	»
12 ^m	4,8	79,2	»	»	»	»

(1) En comparant à une solution type d'iode de concentration 10 (N/100) à la hauteur 10.

Nous n'avons pas fait, dans les mêmes conditions, les expériences en présence de 20 % de NaI. car des essais préalables nous avaient montré que, tout au moins dans le cas de l'oxyde de monophénylarsine, l'oxydation du composé était presque nulle.

Nous avons préféré faire les expériences en sens inverse, c'est-à-dire opérer la réduction des acides phénylarsiniques et de l'oxyde de triphénylarsine par HI en présence de 20 % de NaI.

Les corps réagissants étaient pris à la concentration $C=50$

(N/20) pour éviter des colorations trop intenses qui rendent les observations imprécises.

TABLEAU 15.

Vitesse de réaction avec l'acide iodhydrique des trois dérivés à la concentration 50 (N/20) au sein de l'alcool à 95°+20 % de NaI (T=+15°).

TEMPS	Acide monophényl.		Acide diphenyl.		Oxyde de triphényl.	
	Hauteur observée (1) —	Taux d'oxydation As ^v /As total	Hauteur observée (1) —	Taux d'oxydation As ^v /As total	Hauteur observée (1) —	Taux d'oxydation As ^v /As total
0 ^m 30 ^s	29,6	86,6	7,8	48,8	5,8	31,2
1 ^m 30 ^s	18,4	78,4	7,1	43,4	5,9	32,4
3 ^m	12,	66,8	7,1	43,4	5,9	32,4
6 ^m	8,8	54,6	»	»	»	»
12 ^m	7,1	44,	»	»	»	»
25 ^m	6,3	36,6	»	»	»	»
50 ^m	5,6	28,6	»	»	»	»
100 ^m	5,1	21,6	»	»	»	»
200 ^m	4,9	18,4	»	»	»	»
400 ^m	4,9	18,4	»	»	»	»

(1) En comparant à une solution type d'iode de concentration 20 (N/50) à la hauteur 10.

Ces deux séries d'expériences montrent que, dans le cas du dérivé monophénylé, la vitesse de réaction est mesurable, tandis que avec les dérivés di et triphénylés, la réaction est pratiquement immédiate, qu'il s'agisse d'oxydation en l'absence de NaI ou de réduction en présence de NaI.

Equilibre. — Après cette première constatation, il nous a semblé intéressant de vérifier, comme cela paraissait probable, que les réactions étaient bien des réactions d'équilibre.

Nous avons donc examiné si la réaction aboutissait au même état d'équilibre, quel que soit le sens dans lequel elle est exécutée.

Nous avons obtenus les résultats suivants :

TABLEAU 16.

Réactifs à la concentration 50 (N/25) au sein de l'alcool à 95° en présence 20 % NaI.

DÉRIVÉ	Sens direct (As ^{III} + I)		Sens inverse (As ^V + HI)	
	Hauteur observée (1) —	Taux d'oxydation As ^V /As total	Hauteur observée (1) —	Taux d'oxydation As ^V /As total
mono.	5,0	20,	4,9	18,4
di.	6,8	41,2	7,1	43,4
tri.	6,1	34,6	5,9	32,4

(1) En comparant à une solution type d'iode de concentration 20 (N/50) à la hauteur 10.

On voit donc qu'aux erreurs d'expérience près, le terme auquel on arrive, dans les trois cas, est pratiquement le même, soit qu'on parte du système iode + As trivalent, soit au contraire qu'on prenne comme point de départ le système HI + As pentavalent

Variations de l'équilibre en fonction de la concentration. — Nous avons enfin examiné, comme dans le cas de l'acide arsénieux, comment variait l'équilibre en fonction de la concentration, le rapport des molécules réagissantes étant maintenu constante, et comment se comportent NaI sur l'état de cet équilibre.

TABLEAU 17.

Concentration. Arsénie en milliequivalent par litre —	Sans iofure					
	Mono.		Di.		Tri.	
	Hauteur (1) —	Taux As ^V /As total	Hauteur (1) —	Taux As ^V /As total	Hauteur (1) —	Taux As ^V /As total
100	9,6	79,2	16,	87,5	19,	89,9
50	29,	87,6	76,	95,8	80,	95,
20	incolore	100,	incolore	100,	incolore	100,
10	»	»	»	»	»	»

(1) En comparant à une solution type d'iode de concentration 20 (N/50) à la hauteur 10.

Rmq. Pour plus de clarté, les chiffres indiquant les hauteurs ont été rapportés par le calcul à une solution d'iode type de concentration 20 (N/50). En réalité on a employé des solutions types de concentration variée selon la teinte exigée par chaque expérience.

TABLEAU 18.

Concentration, Arsenic en milliéquivalent par litre	20 % d'iodeure					
	Mono.		Di.		Tri.	
	Hauteur (1) —	Taux As ^v /As total —	Hauteur (1) —	Taux As ^v /As total —	Hauteur (1) —	Taux As ^v /As total —
100	2,05	2,	32,	37,5	»	»
50	5,	20,	6,8	41,2	6,4	34,6
20	10,	20,	19,	47,5	16,	37,5
10	»	»	40,	50,	19,6	46,

Conclusions. — De cette série d'expériences nous pouvons conclure :

1° Même au sein de l'alcool à 95°, la réaction d'oxydation va très loin, puisque à la concentration $C = 20$ (N/50) elle est totale pour les 3 corps étudiés.

2° Il faut atteindre la concentration $C = 50$ (N/20) pour constater un commencement d'équilibre.

3° A la concentration $C = 100$ (N/10), l'oxyde de monophénylarsine se distingue nettement des deux autres dérivés.

4° Au contraire, l'oxyde de diphenylarsine et la triphenylarsine se conduisent à peu près de même.

5° L'influence de NaI est très nette et déplace l'équilibre d'une façon considérable. De même que pour l'acide arsénieux, il se conduit comme diminuant l'oxydabilité de l'As^{III}. C'est ainsi que dans le cas du dérivé monophénylé à la concentration $C = 100$ (N/100) l'oxydation devient pratiquement nulle, ou, ce qui revient au même, l'acide monophénylarsinique est réduit presque en totalité.

6° Si nous comparons les trois dérivés phénylés en présence de NaI, nous retrouvons les mêmes différences qu'en l'absence de ce sel, puisque dans des conditions égales, le taux d'oxydation est de 2 % pour le dérivé monophénylé et de 37 % pour le dérivé diphenylé, tandis que par contre ce dernier donne des taux voisins de ceux du dérivé triphenylé.

Conclusions de la première Partie.

1° Au point de vue qualitatif, l'iode réagit sur l'acide arsénieux et ses dérivés de substitution phénylés (dérivés trivalents) d'une

(1) Voir note p. 32.

façon identique, en transformant ces corps en dérivés de l'As pentavalent et en donnant lieu à une réaction d'équilibre; autrement dit la réaction d'oxydation est limitée par la réaction inverse (passage de l'As pentavalent à l'As trivalent par action de HI avec mise en liberté d'iode).

En désignant par R soit un OH, soit un radical phényle C^6H^5 , on peut schématiser toutes ces réactions de la façon suivante :



Il est à remarquer que la formation du composé d'addition R^3AsI^2 n'est pas hypothétique, tout au moins dans le cas des dérivés phénylés. On l'obtient facilement, par exemple en ajoutant une solution chloroformique d'iode, en quantité calculée, à une solution chloroformique d'oxyde de monophénylarsine. Il y a décoloration, et par évaporation on obtient le composé $C^6H^5AsI^2O$. Ce composé traité par l'eau est rapidement hydrolysé en donnant l'acide monophénylarsinique.

2° *Au point de vue quantitatif*, la différence entre les quatre corps étudiés est très accentuée, et, en extrapolant les résultats obtenus, on peut dire que, en milieu aqueux, l'oxydation des dérivés phénylés, si leur insolubilité dans l'eau ne s'y opposait, serait sans doute totale dans des conditions où l'acide arsénieux donne lieu à une réaction d'équilibre et même dans des conditions d'acidité telles que As^2O^3 ne soit pas oxydé.

Mais, même entre les trois dérivés phénylés, notre étude nous permet de faire une distinction très nette. Le dérivé monophénylé se montre nettement différent des deux autres, aussi bien au point de vue de la vitesse de réaction que de l'équilibre. Il constitue un véritable terme de passage entre l'arsenic minéral et les deux autres dérivés. Ces deux derniers au contraire, à cause probablement du peu de précision de nos mesures, se distinguent difficilement et sont caractérisés par une très grande vitesse de réaction et une oxydabilité très prononcée.

Au point de vue oxydabilité par l'iode, les quatre corps forment donc une série continue où cette propriété va en croissant depuis As^2O^3 jusqu'à la triphénylarsine.

3° Nous avons montré que, contrairement à ce qu'on pourrait déduire de la connaissance de l'action des sels et de l'alcool sur la dissociation électrolytique des acides, les iodures et l'alcool, loin de diminuer le pouvoir de l'acide iodhydrique se conduisaient, au contraire, comme exaltant ce pouvoir, autrement dit comme favorisant la réduction de l' As^v en As^{III} par HI. La présence d'un iodure ou de l'alcool ou des deux corps réunis déplace l'équilibre

et même, à une concentration suffisante, peut inverser totalement la réaction.

La découverte de ces deux faits nous a précisément permis d'établir les conclusions précédentes, relativement aux différences qui distinguent les corps étudiés.

Pour fournir une interprétation de ces phénomènes il faut, à notre avis, considérer l'état de l'iode en solution dans l'iodure et dans l'alcool.

Etablissons, en effet, le bilan de la réaction en nous plaçant du point de vue thermochimique (1).



Si nous supposons la réaction opérée totalement dans le sens direct, les chaleurs mises en jeu seront :

1° La chaleur d'oxydation pour passer d' As_2O^3 dis. à As_2O^5 dis., soit + 76^c1.

2° La chaleur de décomposition de deux molécules d'eau liquide soit — 138 c.

3° La chaleur de formation de 4 HI à l'état dissous. Or, cette chaleur de formation diffère selon qu'on s'adresse à l'iode solide ou l'iode gazeux. Si on part de l'iode solide, la chaleur dégagée par la formation de HI est plus faible de 6 c 8 qui représente la chaleur à fournir à l'iode I pour passer de l'état solide à l'état liquide. Pour 4 HI les deux valeurs différeront donc de $6,8 \times 4 = 27$ c 2. En partant de I solide, il y a pour 4 HI dégagement de 4×20 c = 80 c, tandis qu'en partant de I solide, il ne se dégage que $4 \times 13,2 = 52$ c 8.

Le bilan de la réaction sera donc, en partant de :

1° L'iode solide	2° L'iode gazeux
+ 76 ^c 1	+ 76 ^c 1
— 138,0	— 138,0
+ 52,8	+ 80,0
— 9,1	+ 18,1

La réaction directe se ferait donc avec dégagement de chaleur ou avec absorption, selon qu'on partira de I gazeux ou de I solide, ou, plus exactement, si l'on admet que la réaction s'effectue dans le sens qui donne un dégagement de chaleur, celle-ci se fera dans le sens direct (oxydation de As_2O^3) si on part de I gazeux et dans le sens inverse (réduction de As_2O^5) si on part de I solide.

Donc, en dernière analyse, le sens de la réaction est fonction de l'état de l'iode dans la solution où cette réaction s'effectue. La

(1) Toutes les données thermochimiques dont il est fait emploi ici sont empruntés à la Thermochimie de BERTHELOT (1897).

théorie actuelle des solutions assimile l'état de solution à l'état gazeux. Dans ces conditions, la réaction devrait s'effectuer dans le sens direct et, vu la chaleur dégagée qui est de l'ordre de grandeur de celle dégagée par la neutralisation d'un acide fort par une base forte (13 à 17 c), la réaction devrait être, à la température ordinaire, totale et irréversible. Or, comme l'ont montré les expériences de ROEBUCK et les nôtres, la réaction est au contraire nettement réversible (1). Il semble donc légitime de conclure que l'état de l'iode dans la solution n'est pas assimilable à l'état gazeux.

Des travaux assez nombreux (2) ont montré par des voies diverses que, dans les solutions d'iode dans KI, l'iode était associé, tout au moins partiellement, à la molécule KI, sous forme de composés dits « periodures » auxquels les auteurs attribuent d'ordinaire la formule KI^3 . L'iode se trouve donc dans ce cas en liaison plus ou moins lâche avec KI. Il n'est pas défendu également de penser que la solution contient des molécules d'iode associées entre elles ou avec KI en nombre plus élevé et que la concentration relative de ces molécules complexes ainsi que leur degré de condensation sont fonctions, toutes choses égales d'ailleurs, de la concentration de KI, de sorte que l'état de l'iode dans les solutions de KI se rapprocherait d'autant plus de l'état solide que les solutions d'iode seraient plus concentrées, jusqu'au point de déplacer l'équilibre et d'inverser le sens de la réaction.

En faveur de cette hypothèse, on peut faire valoir également la relation généralement admise entre la couleur des solutions d'iode et l'état de l'iode dans ces solutions ; les solutions violettes sont considérées comme contenant l'iode dans un état semblable à l'état gazeux, tandis que les molécules d'iode sont considérées comme de plus en plus polymérisées au fur et à mesure que la couleur de la solution varie, selon le solvant, du violet au brun en passant par le rouge et le rouge-brun. GAUTIER et CHARPY (3) ont montré que, en solution éthérée, on était amené à donner à la molécule d'iode la valeur I^4 . Le cas de l'alcool est analogue et c'est ce qui explique, sans doute, les résultats obtenus dans nos expériences sur le rôle de l'alcool dans l'état d'équilibre de la solution, rôle tout-à-fait analogue à celui de l'iode et relevant d'une cause en somme presque identique.

(1) ROEBUCK a montré également que le coefficient de température de l'équilibre était positif mais très faible, ce qui est d'ailleurs le cas des réactions d'équilibre.

(2) C.-H. BURGESS and D.-L. CHAPMAN, *Journ. of Chem. Soc., London*, T. 85, p. 1305 (1904). — LAURIE, *Zeit. Phys. Chemie.*, T. 64, p. 615 (1908).

(3) *C. R. Ac. Sc.*, T. 110, p. 189 (1890).

DEUXIÈME PARTIE.

CHAPITRE PREMIER.

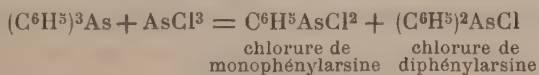
Analyse de la Chlorophénylarsine industrielle.

Cette partie de notre travail a été exécutée avec l'aide de M. ALLIGIER, à qui nous adressons nos bien sincères remerciements.

§ 1. — *Préparation. — Composition.*

La chlorophénylarsine industrielle est un mélange complexe obtenu en faisant réagir à température convenable la triphénylarsine sur le chlorure d'arsenic.

La réaction est, en théorie, la suivante :



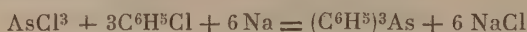
En réalité la réaction n'est jamais complète ; car il s'agit, en l'espèce, d'une réaction d'équilibre et on obtient toujours un mélange des quatre corps :

Chlorure d'arsenic,
— de monophénylarsine,
— de diphénylarsine,
Triphénylarsine,

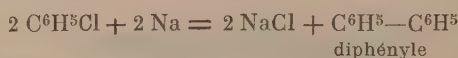
avec, en plus, les impuretés de la triphénylarsine industrielle, le chlorure d'arsenic étant, par contre, à peu près pur.

Cette triphénylarsine, en effet, est obtenue industriellement par réaction du sodium sur un mélange de chlorure d'arsenic et de monochlorobenzène en solution dans la benzine puis élimination du solvant et de l'excès de réactif par distillation.

Théoriquement, la réaction est la suivante :



mais elle est toujours accompagnée de la réaction



de sorte que la triphénylarsine commerciale contient toujours comme impuretés, à côté du chlorobenzène et de la benzine, du diphényle.

En définitive, la chlorophénylarsine industrielle se présente sous forme d'un liquide brun-opaque, constitué principalement par un mélange des quatre corps cités plus haut, accompagné d'une petite quantité de benzène, chlorobenzène, diphényle et de produits goudronneux qui constituent le résidu quand on soumet le produit à la distillation dans le vide en poussant la distillation jusqu'à 200° sous 18 mm. de Hg.

Au point de vue de l'action physiologique, ce produit se conduit comme un sternutatoire énergique et son action paraît d'autant plus efficace qu'il contient plus de dichlorophénylarsine, la monochlorophénylarsine étant nettement moins active. Le chlorure d'arsenic, à ce point de vue, peut être considéré comme inactif et la triphénylarsine est absolument sans action.

La valeur du produit sera donc fonction de sa teneur en dérivé dichloré.

La composition moyenne d'une chlorophénylarsine industrielle est à peu près la suivante :

$$D = 1,40 \text{ à } 1,45.$$

AsCl ₃	1 à 2 %
Monochlorodiphénylarsine.....	12 à 15 %
Dichloromonophénylarsine.....	50 à 55 %
Triphénylarsine..	18 à 20 %
Impuretés diverses.....	7 à 8 %

Il faut remarquer que, pour obtenir une teneur en dérivé dichloré assez forte, il est nécessaire d'opposer au chlorure d'arsenic un grand excès de triphénylarsine, de façon à déplacer l'équilibre de la réaction dans le sens de la formation d'une plus grande quantité de dichlorophénylarsine.

§ 2. — Principes de la méthode.

Nous avons établi les faits suivants :

1° Les quatre constituants sont titrables à l'iode.

2° L'action de la soude aqueuse permet de séparer ces quatre constituants en deux groupes.

3° Le chlorure d'arsenic et le chlorure de monophénylarsine peuvent être titrés successivement dans la même solution.

4° Il est possible, après avoir titré globalement le chlorure de diphénylarsine et la triphénylarsine, de séparer quantitativement les deux corps résultant de la réaction, c'est-à-dire l'acide diphénylarsinique et l'oxyde de triphénylarsine.

1° Les quatre constituants sont titrables à l'iode. — Les recherches exposées dans 1^{re} partie de ce travail, montrent que les quatre corps étudiés sont oxydables par l'iode et même que leur oxydabilité croît avec le nombre de substitution par le groupe phényle.

En fait, cependant, quand on veut titrer séparément l'un de ces quatre corps en le traitant par l'eau et ajoutant une solution d'iode N/10 jusqu'à coloration jaune, on constate les phénomènes suivants :

Pour le AsCl_3 , le titrage se fait sans aucune difficulté, en présence de bicarbonate de soude en excès.

Pour le chlorure de monophénylarsine, il faut avoir soin d'ajouter un peu d'alcool. Grâce à cette addition, la titration s'effectue très facilement et très nettement, même en l'absence de bicarbonate de soude car, d'une part, l'oxyde de monophénylarsine formé est assez soluble dans l'alcool dilué, d'autre part, l'acide chlorhydrique libéré par l'hydrolyse du chlorure ne gêne pas dans les conditions de dilution où l'on opère.

Pour le chlorure de diphénylarsine, si on veut opérer comme ci-dessus, en milieu hydroalcoolique, on constate que l'absorption de l'iode se fait d'une façon plus difficile et le ralentissement de l'absorption coïncide avec l'apparition d'un louche et même d'un précipité dans la liqueur hydroalcoolique. Ce précipité est formé par de l'oxyde de diphénylarsine qui est bien moins soluble dans l'alcool dilué que le dérivé monophénylé. C'est à l'insolubilité de ce composé qu'il faut attribuer la difficulté de réaction de l'iode et non à une moindre oxydabilité, puisque nous avons vu dans la première partie de ce travail, que ce corps était très nettement plus oxydable que l'oxyde de monophénylarsine. L'addition au liquide d'un excès de bicarbonate de soude permet d'effectuer le

titrage dans de bonnes conditions. Cette addition a un double effet : elle accélère la vitesse de réaction et solubilise l'acide diphénylarsinique. Cependant on obtient un titrage encore plus net en dissolvant la prise d'essai dans du benzène ou du chloroforme (10 à 15 cm³) ajoutant une certaine quantité de solution saturée de bicarbonate de soude (20 cm³) et titrant à l'iode en agitant vigoureusement après chaque addition de liqueur titrée. La fin de la réaction est annoncée par l'apparition d'une teinte violette dans le solvant organique.

Enfin, pour la triphénylarsine, nous avons constaté que l'application du procédé employé pour le chlorure de monophénylarsiné était pour ainsi dire impossible. Dès l'addition des premiers centimètres cubes de la liqueur d'iode à la solution alcoolique de triphénylarsine, l'absorption s'arrête ; car ce corps est presque totalement insoluble dans l'alcool faible et l'addition de bicarbonate de soude ne facilite que d'une façon insignifiante cette absorption. Nous savons, par ailleurs, que ce corps est cependant très facilement oxydable par l'iode et probablement même le plus oxydable des quatre. C'est pourquoi nous avons été amené à attribuer le défaut de réaction de l'iode à l'insolubilité du produit. Cependant la dissolution dans la benzine du produit à titrer ne suffit pas pour rendre la réaction pratique, même avec l'emploi du bicarbonate de soude en solution aqueuse. L'absorption d'iode, tout en étant bien plus considérable qu'en l'absence de benzène, est encore, surtout à la fin de la réaction, extrêmement pénible. Il est nécessaire, pour avoir une absorption régulière, de dissoudre la triphénylarsine dans un mélange à volumes égaux d'alcool et de benzine (ou de chloroforme), 40 cm³ par exemple, ajouter du bicarbonate de soude en poudre et titrer à l'iode. L'eau introduite par la solution d'iode amène peu à peu la séparation du liquide en deux couches, mais cependant assez lentement et assez tardivement pour que l'oxydation puisse se faire très régulièrement.

La fin de la réaction est marquée par l'apparition dans la couche benzénique d'une coloration qui, au lieu d'être violette, est jaune. Il faut sans doute attribuer cette coloration à la formation d'un produit d'addition iodé avec l'oxyde de triphénylarsine formé dans la réaction.

Une autre manière d'opérer consiste à mettre de suite un excès d'iode et de titrer cet excès d'iode à l'aide de l'hyposulfite de soude N/10 jusqu'à décoloration de la couche benzénique.

Cette méthode de titration par l'iode une fois établie, nous a servi à contrôler la pureté des divers produits utilisés par nous dans la 1^{re} partie.

Voici, à titre d'exemple, quelques-uns de nos résultats :

1° *Chlorure de Monophénylarsine* $(C^6H^5)AsCl^2$ PM = 223
 $1\text{ cm}^3\text{ IN}/10 = 0,01115$

Produit fourni par M. BOUGAULT.

PESÉ	IODE N/10	TROUVÉ
0 gr. 4630	41 cm ³ 4	0 gr. 4616
0 gr. 6240	55 cm ³ 9	0 gr. 6233

2° *Chlorure de Diphenylarsine* $(C^6H^5)^2AsCl$ PM = 264,5
 $1\text{ cm}^3\text{ IN}/10 = 0,013225$

Produit purifié par cristallisation F = + 38°

PESÉ	IODE N/10	TROUVÉ
0 gr. 2320	17 cm ³ 5	0 gr. 2304
0 gr. 2810	21 cm ³ 3	0 gr. 2816

3° *Triphénylarsine* $(C^6H^5)^3As$ PM = 306
 $1\text{ cm}^3\text{ IN}/10 = 0,0153$

Produit purifié par cristallisation F = + 60°

PESÉ	IODE N/10	TROUVÉ
0 gr. 6760	44 cm ³ 2	0 gr. 6762
0 gr. 2430	15 cm ³ 8	0 gr. 2417

2° **Séparation des 4 constituants en deux groupes.** — Si on épuise par une solution aqueuse de soude une solution benzénique des quatre constituants, on constate que l'acide arsénieux et l'oxyde de monophénylarsine passent dans la solution alcaline tandis que le benzène retient l'oxyde de diphenylarsine et la triphénylarsine. En réalité, il est préférable de partir d'une solution alcool-benzénique dans laquelle l'addition d'une solution aqueuse de soude amène une séparation en deux couches. Les résultats, sans être rigoureux, sont d'une précision suffisante pour le but poursuivi.

Les chiffres ci-dessous ont été obtenus en employant la technique décrite plus loin.

	I		II	
	PESÉ	TROUVÉ	PESÉ	TROUVÉ
AsCl ³	0 gr. 2990	0 gr. 2967	0 gr. 3020	0 gr. 3058
$(C^6H^5)AsCl^2$	0 gr. 2760	0 gr. 2676	0 gr. 3250	0 gr. 3211
$(C^6H^5)^2AsCl$	0 gr. 2490	0 gr. 271	0 gr. 3090	0 gr. 3041

Rmq. — Expérience faite sans addition d'alcool. Il est évident que la solution benzénique a retenu un dérivé monophénylé.

3° Dosages successifs du chlorure d'arsenic et du chlorure de monophénylarsine dans la même solution. — Il résulte des recherches exposées dans la première partie qu'il existe une différence d'oxydabilité très nette entre l'acide arsénieux et l'oxyde de monophénylarsine de sorte que, dans des conditions expérimentales données (acidité convenable, présence d'alcool ou de KI), il doit être possible d'oxyder intégralement le dérivé phénylé sans toucher à As^2O^3 . C'est précisément ce que confirme l'expérience.

Les expériences ci-dessous ont été faites au sein de l'alcool à 50°.

Le volume de chacune d'elles était toujours de 30 cm³.

NUMÉRO de l'expérience	Composition du milieu (Volume = 30 cm ³) exprimé en cm ³ de solution N/10			Iode N/10 consommé	REMARQUES
	$\text{C}^6\text{H}^5\text{AsO}$	As^2O^3	HCl		
	cm ³	cm ³	cm ³	cm ³	
1...	4	0	0	4	Encore coloré au bout de 24 heures.
2...	4	20	0	4,05	
3...	4	20	10	4	La coloration persiste plus d'une heure, mais disparaît au bout de 12 heures.
4...	4	20	20	4	
5...	4	20	50	3,95	
6...	0	20	0		Une goutte disparaît de suite. Une goutte disparaît au bout de 15 à 20 secondes, la deuxième goutte au bout de 30 à 35 secondes.
7...	0	20	50		
8...	4	0	50	4	

Les expériences 6 et 8 sont des témoins.

On peut conclure de ces expériences qu'en présence d'acide chlorhydrique à une concentration voisine de N/10, il est possible de titrer nettement l'oxyde de monophénylarsine sans toucher à l'acide arsénique (exp. 2 à 5) et que le virage est très net puisque la teinte persiste plus d'une heure.

Mais on peut se demander pourquoi, tandis que dans les expériences contenant à la fois le dérivé phénylé et l'acide arsénieux (exp. 2 à 5), la teinte persiste si longtemps, dans celles contenant seulement de l'acide arsénieux, en présence d'une acidité semblable (exp. 7), on voit au contraire la coloration disparaître rapidement. Autrement dit, à acidité égale, l'oxydation de l'acide arsénieux dans le premier cas paraît totalement entravée, tandis que dans le second elle paraît pouvoir se faire lentement.

Les expériences relatées ci-dessous montrent qu'il faut attribuer ce phénomène à la présence de l'iodure amené par la solution d'iode et à l'acide iodhydrique formé au cours de la réaction.

NUMÉRO de l'expérience	Composition du milieu en cm ³ de solution N/10					OBSERVATIONS
	C ⁶ H ⁵ AsO	As ² O ³	HCl	KI	HI	
	cm ³	cm ³	cm ³	gr.	cm ³	
1...	0	20	4	0	0	Une goutte Iode N/10 disparaît de suite.
2...	0	20	4	0,10	0	Une goutte Iode N/10 persiste plus de 30 minutes.
3...	0	20	0	0,10	0	Une goutte Iode N/10 disparaît de suite.
4...	0	20	0	0	4	Une goutte Iode N/10 persiste plus de 30 minutes.
5...	4	20	4	0,10	0	4 cm ³ I N/10.
6...	4	0	4	0,10	0	4 cm ³ I N/10.

Rmq. — Les expériences 5 et 6 sont des témoins.

En fait, si on désire s'assurer qu'un échantillon de chlorure de monophénylarsine ne contient pas de chlorure d'arsenic, il suffit d'en prélever une prise d'essai capable d'absorber environ 30 cm³ d'iode N/10, de dissoudre ce produit dans 15 à 20 cm³ d'alcool à 95° et de titrer à l'iode directement sans addition de bicarbonate. On se trouve, par le fait même, à la fin du dosage dans des conditions telles que l'As²O³ n'est nullement oxydé par l'iode, tandis que le dérivé monophénylé subit une oxydation totale ; ces conditions sont précisément celles qui ont été indiquées plus haut (acidité, alcool, HI, KI).

Le problème inverse est beaucoup plus délicat. Si l'on voulait, en effet déterminer de petites quantités de chlorure de monophénylarsine en présence d'une grosse masse d'AsCl³, il faudrait s'arranger pour constituer un liquide hydroalcoolique ioduré d'acidité convenable en se basant sur les expériences relatées ci-dessus. L'acidité introduite dans la liqueur par la prise d'essai serait déterminée d'après un titrage acidimétrique préalable du produit à examiner. En réalité, cette éventualité ne se présente pas pour le cas particulier du titrage de la chlorophénylarsine industrielle, puisque celle-ci est surtout constituée par un mélange des dérivés mono et diphenylés.

4° Séparation et dosage d'un mélange de triphénylarsine et de chlorure de diphenylarsine. — Sachant que ces deux dérivés sont titrables par l'iode, rien ne s'oppose à ce qu'on titre globalement un mélange de ces deux corps. Si on détermine

ensuite l'un des deux constituants, il deviendra possible de calculer la composition du mélange.

Nos observations nous ont montré que les corps résultant de l'oxydation par l'iode c'est-à-dire l'oxyde de triphénylarsine et l'acide diphenylarsinique, tous deux légèrement solubles dans l'eau, peuvent cependant être extraits en totalité de leur solution aqueuse au moyen du chloroforme dans lequel ces deux corps sont très solubles. De plus, si, au lieu d'opérer cette extraction en milieu acide, on opère dans un milieu contenant un excès de bicarbonate de soude, on arrive à extraire en totalité l'oxyde de triphénylarsine, tandis que l'acide diphenylarsinique reste en entier dans la solution aqueuse.

Nous avons d'abord songé à peser l'oxyde de triphénylarsine ainsi extrait et en déduire par différence l'acide diphenylarsinique; mais, comme nous le verrons dans l'exposé de la technique, dans les conditions où nous opérons nous retrouvons dans le chloroforme diverses impuretés du produit à analyser en particulier le diphenyle qui vient fausser le résultat. De plus, il était intéressant, comme nous l'avons déjà dit de déterminer directement le dérivé diphenylé. C'est pourquoi, après avoir épuisé au chloroforme la solution bicarbonatée, nous avons été amené à aciduler le milieu et extraire l'acide diphenylarsinique par le chloroforme. Par évaporation de la solution chloroformique, on obtient l'acide à l'état cristallisé.

Cependant le choix de l'acide destiné à libérer l'acide diphenylarsinique n'est pas indifférent; car, en acidulant avec un acide minéral, on libère une petite quantité de HI et l'acide diphenylarsinique extrait par le chloroforme est toujours souillé par HI (probablement par formation d'un iodhydrate). Il est donc nécessaire de n'employer qu'un acide faible tel que l'acide acétique et de reprendre à plusieurs fois l'extrait chloroformique par un peu d'eau en évaporant à sec à chaque fois pour chasser toute trace d'acide acétique.

Enfin il est possible de confirmer le résultat de la pesée en titrant acidimétriquement le résidu obtenu. Nous avons constaté en effet que l'acide diphenylarsinique se conduisait en présence de phénolphthaléine comme un acide monobasique.

On dissout une prise d'essai de 0,25 environ dans 25 cm³ d'alcool à 95°, on ajoute 50 cm³ d'eau bouillie et on titre avec NaOH N/10 décarbonatée.

Voici quelques-uns de nos résultats :

Acide diphenylarsinique



PM = 262 1 cm³ NaOH N/10 = 0,0262 Acide

PESÉ	cm ³ NaOH N/10	TROUVÉ
—	—	—
gr.	cm ³	gr.
0,271	10,3	0,2698
0,284	10,4	0,2724
0,250	9,6	0,2515

Nous devons signaler que MM. GRIGNARD et RIVAT ont signalé le même fait postérieurement à nos recherches (1).

Nous donnons ci-dessous diverses expériences qui établissent les faits signalés plus haut.

Titrage global de la somme : triphénylarsine + chlor. de diphenylarsine.

	Triphé.	Diphén.	Triphé.	Diphén.	Triphé.	Diphén.
<i>Pesé</i>	0,219	0,438	0,323	0,217	0,227	0,289
<i>cm³ d'I N/10 calculé</i>	14,3	33,1	21,3	16,4	14,8	21,8
<i>Somme</i>	47 cm ³ 4		37 cm ³ 5		36 cm ³ 6	
<i>cm³ d'IN/10 trouvé.</i>	47 cm ³ 3		37 cm ³ 3		36 cm ³ 7	

Extraction de l'acide diphenylarsinique.

A. — *Expériences avec l'acide seul.* — Cet acide a été dissous dans de la soude, puis la solution a été acidifiée par un acide minéral et ramenée en milieu acétique ensuite. Le volume total était de 30 à 40 cm³. On extrayait par 3 fois 20 cm³ de CHCl³.

Prise d'essai	Résidu du CHCl ³	Titration à la soude
0,304	0,304	0,308
0,308	0,309	0,307

B. — *Expériences en partant d'un mélange de triphénylarsine et de chlorure de diphenylarsine.* — Après oxydation globale à l'iode, le benzène est séparé du liquide bicarbonaté et l'expérience montre qu'après deux épuisements par 20 cm³ de CHCl³, le liquide aqueux ne cède plus rien à ce solvant. On acidifie comme plus haut et on épuise par 3 fois 20 cm³ de CHCl³.

Composition du mélange	}	Triphén.....	0,227	0,219
		Chl. de diphén.....	9,289	0,438
Acide diphenylarsinique	}	Pesé.....	0,286	0,4325
		Calculé	0,286	0,434

(1) C. R. Ac. Sc. t. 169 p. 126 (1919).

§. 3. — *Technique.*

En nous basant sur les faits établis ci-dessus, nous nous sommes arrêtés à la technique suivante.

Dans une fiole jaugée de 50-55 cm³, équilibrée par une fiole semblable, peser 2 cm³ environ de chlorophénylarsine brute après avoir bien agité pour rendre le produit homogène. Ajouter dans la fiole 5 cm³ de benzène et agiter pour bien délayer le produit. Ajouter de l'alcool à 95° par 10-15 cm³ en agitant bien chaque fois pour éviter les grumeaux et finalement ajuster au trait 55 cm³. Agiter. Laisser reposer une demi-heure, puis filtrer dans un entonnoir couvert pour obtenir 50 cm³ qui représentent les 10/11 de la prise d'essai. Le filtre lavé ultérieurement avec un peu d'alcool permettrait de se rendre compte de la portion insoluble dans l'alcool.

Séparation des 4 constituants en 2 groupes.

Introduire dans une ampoule à décantation munie d'un robinet et bouchant à l'émeri :

- 50 cm³ de liquide précédemment obtenu,
- 50 — de soude N (environ) et agiter,
- 50 — de benzène et agiter,
- 25 — d'eau et agiter fortement.

Tous ces volumes seront rigoureusement mesurés.

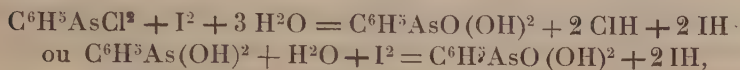
Laisser reposer jusqu'à séparation nette des deux couches ; le liquide supérieur est limpide, le liquide inférieur est souvent trouble.

A la température ordinaire, le volume de la couche benzénique est de 58 cm³,5 et celui de la couche aqueuse de 113 cm³,3. Ces nombres serviront de facteur ultérieurement.

La manipulation précédente a pour résultat de faire passer en solution alcaline le chlorure d'arsenic comme arsénite et chlorure et le dichlorure de phénylarsine comme phénylarsénite disodique C⁶H⁵As (ONa)², tandis que la solution benzénique contient la triphénylarsine et l'oxyde de diphénylarsine, ainsi que les substances neutres non arsenicales, comme le benzène, le chlorobenzène, le diphényle et un peu de matière colorante.

Dosage de C⁶H⁵AsCl². -- La couche aqueuse sera filtrée rapidement ou prélevée après éclaircissement; on en prendra 50 cm³, on y ajoutera la quantité d'acide sulfurique 2 N néces-

saire pour saturer la soude introduite (24 cm³, si les liqueurs sont ajustées, ce qui n'est pas nécessaire) et on y titrera C⁶H⁵AsCl² en y ajoutant de l'iode N/10 jusqu'à coloration persistantes. Le volume nécessaire indiquera la quantité de C⁶H⁵AsCl² d'après la réaction :



1 cm³ I N/10 correspond à 0 gr.01115 de C⁶H⁵AsCl² et le pourcentage sera C⁶H⁵AsCl² % = $n \times 0,01115 \times \frac{100}{P} \times \frac{110}{100} \times \frac{113}{50} = n \times \frac{2,772}{P}$.

Dosage de AsCl³. Après virage en milieu acide, on ajoutera 10 cm³ de bicarbonate de sodium saturé et on continuera l'addition d'iode, soit N' le nouveau volume nécessaire ; cet iode changera l'acide arsénieux en acide arsénique ; en écrivant l'équation en chlorure d'arsenic, on aura :



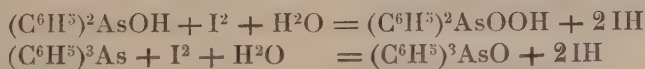
1 cm³ I N/10 vaut 0,009075 d'AsCl³, le pourcentage d'AsCl³ sera :

$$\text{AsCl}^3 \% = N' \times 0,009075 \times \frac{100}{P} \times \frac{110}{100} \times \frac{113}{50} = N' \times \frac{2,253}{P}.$$

Dosage de (C⁶H⁵)²AsCl et (C⁶H⁵)³As.

Sur le liquide benzénique, on fera une oxydation globale de (C⁶H⁵)²AsOH et (C⁶H⁵)³As par l'iode en milieu bicarbonaté. Pour cela, on prélèvera 25 cm³ de solution benzénique, on y ajoutera 1 gr.,50 de bicarbonate de sodium et 75 cm³ d'iode N/10 en agitant ensuite vigoureusement en se méfiant du dégagement de CO² (prendre un flacon rodé à l'émeri).

Revenir ensuite avec de l'hyposulfite en présence d'empois d'amidon. Noter le volume N d'iode réellement absorbé, en observant que l'on produit probablement les réactions suivantes :



On aura en solution aqueuse l'acide diphénylarsinique et en solution benzénique l'oxyde de triphénylarsine dont on complète les séparations en ajoutant 20 cm³ de chloroforme après avoir introduit le tout dans une ampoule à décantation. Il y a assez de chloroforme pour que la couche chloroformobenzénique soit au fond de l'entonnoir. Extraire la couche inférieure et épuiser encore une fois par 20 cm³ de chloroforme. La couche aqueuse surnageante contient le diphénylarsinate de sodium et on extraira l'acide diphénylarsinique de la façon suivante :

Ajouter une goutte d'hélianthine et saturer par SO^4H^2 2N. Réalcaniliser par 1 cm^3 de soude 2N et ajouter 3 cm^3 d'acide acétique cristallisable. Epuiser avec 3 fois 20 cm^3 de chloroforme qu'on filtrera successivement sur le même petit filtre; ces extraits chloroformiques sont réunis dans un vase taré (équilibré par un semblable) et évaporés au bain-marie à siccité; mouiller de nouveau avec 2-3 cm^3 de chloroforme et sécher derèchef; répéter encore pour être certain de chasser tout l'acide acétique.

L'augmentation de poids p de la capsule, permettra de déterminer la diphenylchlorarsine d'après la formule :

$$(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{AsCl}\% = \frac{p \times 100}{P} \times \frac{264,5}{262} \times \frac{110}{100} \times \frac{58,5}{25} = \frac{p \times 260}{P}.$$

On pourra s'assurer de la pureté de l'acide diphenylarsinique récolté par un titrage acidimétrique en retour à la phtaléine avec une liqueur N/10.

Le poids d'acide diphenylarsinique obtenu permet de calculer la consommation d'iode qui lui correspond, soit $\frac{P}{0,0131} = \text{N}' \text{ cm}^3 \text{ N/10}$.

De sorte que pour avoir la triphenylarsine, il faudra retrancher de N le chiffre N'; on aura :

$$(\text{C}^6\text{H}^5)^3\text{As}\% = (\text{N} - \text{N}') \times 0,0153 \times \frac{100}{P} \times \frac{110}{100} \times \frac{58,5}{25} = \frac{(\text{N} - \text{N}') 3,94}{P}.$$

On pourra prendre l'acidité totale à titre de vérification.

Il va de soi que les proportions aliquotes indiquées pourraient être modifiées, mais alors il faudrait changer les coefficients. Toutefois les chiffres 58,5 et 113, qui résultent d'expériences, ne sont vrais que pour les conditions données.

Nous avons analysé à l'aide de cette méthode un mélange synthétique constitué par des produits purs.

Voici les résultats obtenus.

Composition du mélange			Trouvé	
	gr.	%		
AsCl^3	0,990	5,03	5,40	
$\text{C}^6\text{H}^5\text{AsCl}^2$	5,078	25,82	25,70	
$(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{AsCl}$	10,457	53,19	69,15	51,24
$(\text{C}^6\text{H}^5)^3\text{As}$	3,135	15,96		
	19,660	100,	99,95	68,85

Enfin nous donnons ci-dessous, à titre documentaire, l'analyse de quelques échantillons. Les n^{os} 78 et 79 sont des produits de bonne qualité, le n^o 80 est par contre tout à fait inférieur.

	N ^o 78	N ^o 79	N ^o 80
D. à 18°.....	1,400	1,404	1,630
As Cl ³	0,4	0,4	40,9
(C ⁶ H ⁵)AsCl ²	12,6	13,9	13,7
(C ⁶ H ⁵) ² AsCl.....	50,9	50,1	25,5
(C ⁶ H ⁵) ³ As	22,5	18,8	16,
Résidu et pertes.	13,6	16,8	3,9

CHAPITRE II.

Dosage des Arséniates.

§ 1. — *Discussion des méthodes anciennes.*

La méthode que nous décrivons plus loin pour le dosage volumétrique des arséniates a pour base la réversibilité de la réaction de l'iode sur l' As^2O^3 en présence de HI en excès. Dans certaines conditions, l'acide arsénique peut être ramené entièrement à l'état d'acide arsénieux avec libération d'une quantité équivalente d'iode.

Il existe déjà un certain nombre de méthodes reposant sur ce principe et différant les unes des autres par la nature de l'élément dosé. On conçoit en effet qu'on puisse déterminer, pour apprécier la quantité d'arséniate, soit l'iode, soit l'acide arsénieux formé dans la réaction.

ROSENTHALER (1) dose simplement l'iode libéré dans les conditions suivantes.

A l'arséniate (0,20 à 0,30) dissous dans un très petit volume d'eau (3 à 5 cm^3 par ex.) il ajoute 2 gr. d'iodure de potassium et de l'acide chlorhydrique à 25 % « jusqu'à ce que, dit-il, apparaisse un précipité ».

Après 1/2 heure de contact, il dose à l'aide de la liqueur N/10 d'hyposulfite l'iode libéré.

Or, comme nous le montrons plus loin, quand on titre l'iode libéré dans ces conditions, on trouve toujours un peu plus d'iode que ne le prévoit la théorie. Ce léger excès d'iode est dû probablement à la décomposition de l'acide iodhydrique sous l'influence de l'oxygène de l'air.

A ce premier inconvénient, il faut joindre la nécessité d'opérer sur un petit volume, l'emploi de la solution d'hyposulfite, liqueur d'une conservation douteuse, et le fait de doser non pas l'arsenic lui-même mais un corps résultant de la réaction.

(1) *Zeit. Anal. Chemie*, **45**, p. 596-99.

Enfin le terme indiqué par l'auteur pour arrêter l'addition d'acide chlorhydrique, c'est-à-dire l'apparition d'un précipité est assez vague. L'auteur, d'ailleurs, ne précise pas la nature de ce précipité ; mais, lorsque nous avons essayé la méthode décrite, nous reconnûmes facilement qu'il était, sans nul doute, de même nature que celui rencontré souvent par nous même au cours des recherches de la première partie toutes les fois que nous mettions en présence, en solution suffisamment concentrée, As^2O^3 et KI.

C'est très probablement, une combinaison de KI et d' As^2O^3 ($2 \text{ As}^2\text{O}^3$, KI) (1) qui s'obtient très facilement : par exemple, quand à une solution d' As^2O^3 N/2,5 on ajoute 30 à 50 % d'iodure, il se produit presque immédiatement un précipité blanc. Rien de semblable ne se produit si on remplace l'acide arsénieux par l'acide arsénique. Le précipité ne peut donc se produire qu'en solution concentrée et seulement au moment où il s'est produit assez d' As^2O^3 pour entrer en réaction.

On conçoit donc pourquoi la quantité d'acide chlorhydrique à ajouter reste mal déterminée.

Au lieu de s'adresser à l'iode pour estimer l'acide arsénique, GOOCH et BROWNING (2) et plus tard GOOCH et MORRIS (3) dosent l'acide arsénieux formé après avoir chassé l'iode par ébullition et ajouté un excès de bicarbonate de soude.

Cette méthode n'est pas passible des mêmes objections que la précédente. Elle dose directement l'élément intéressant à l'aide de la solution N/10 d'iode qui est une solution étalon de très bonne conservation. Mais elle a l'inconvénient d'être assez pénible, par suite du temps exigé pour l'élimination totale de l'iode.

Les auteurs ne mettent en effet qu'une petite quantité d'iodure en excès de la quantité théorique (0 gr.,50 en plus), de sorte que l'iode n'est libéré qu'au fur et à mesure de son départ, mais d'autre part on ne peut non plus augmenter la dose de KI sans rendre ce départ plus difficile.

D'après nos expériences, il faut compter 15 à 20 minutes d'ébullition soutenue pour éliminer tout l'iode. De plus ils emploient une assez forte quantité d'acide, 10 cm^3 SO^4H^2 au 1/2 pour 50 cm^3 de liquide total.

§ 2. — *Etablissement de notre méthode.*

Dans la méthode que nous proposons, nous nous sommes efforcés de réduire les inconvénients des méthodes ci-dessus tout

(1) Dict. Wurtz 2^e Supp., tome 1, p. 368.

(2) Am. J. Science Silliman [3], 40, 66 (1890).

(3) Am. J. Science Silliman [4], 10, 151 et Central. b. (1900) II, p. 820.

en combinant leurs avantages. Nous nous sommes appuyés, pour l'élaborer, sur les résultats obtenus dans la première partie de ce travail, résultats qui établissent le rôle considérable joué par l'iodure dans l'équilibre de la réaction.

La connaissance de ce fait nous permettait de penser qu'il était possible d'obtenir une réduction totale de l'acide arsénique sans arriver à une concentration trop grande des corps réagissants (acide et As_2O_3).

D'une part, ce procédé aurait l'avantage de substituer à l'élimination de l'iode par ébullition, celle au moyen de l'hyposulfite, puisqu'on pouvait espérer arriver d'emblée à une réaction totale sans mettre un grand excès d'acide.

D'autre part, comme on n'est pas obligé d'opérer en solution concentrée, la formation du précipité de la méthode de ROSENTHALER se trouverait ainsi évitée, ce qui permettrait de doser l'acide arsénieux après élimination de l'iode au moyen de l'hyposulfite. Il faut en effet remarquer que ce dosage n'est pas possible dans le procédé ROSENTHALER, puisque l'acide arsénieux se trouve engagé, tout au moins partiellement, en combinaison avec l'iodure et, comme nous l'a montré l'expérience, cette combinaison est d'autant plus lentement dissociable par l'eau, même en milieu bicarbonaté, qu'elle est mieux cristallisée, de sorte que le virage devient très incertain.

Les expériences destinées à établir cette méthode ont été faites en employant une solution d'arséniate de sodium et opérant sa réduction par addition d'iodure et d'acide chlorhydrique à des concentrations variables et dans diverses conditions de température et de temps. L'iode libéré était éliminé et en même temps mesuré par addition d'hyposulfite N/10.

Une fois le virage obtenu, nous ajoutons du bicarbonate en excès et l'acide arsénieux était titré au moyen d'iode N/10. Les virages étaient faits, selon les cas, en utilisant comme indicateur soit la teinte même de l'iode, soit l'empois d'amidon. Dans ce dernier cas, nous devons faire remarquer que la couleur n'est pas bleue, mais présente une teinte tirant sur le rouge, rappelant celle du sulfocyanate ferrique et d'autant plus accentuée que la solution est plus riche en iodure. La sensibilité du virage n'en paraît pas nettement influencée, mais il est bon d'être averti de cette particularité, car la première idée est d'attribuer cette teinte à l'emploi d'un amidon partiellement hydrolysé.

Le titre de la solution d'arséniate de soude était déterminé par réduction au moyen de l'acide sulfureux et titrage à l'iode, comme nous l'avons indiqué dans la 1^{re} partie pour le titrage de la solution d'acide arsénique.

Nous avons étudié le problème de la façon suivante :

1° Un volume de liquide de 40 cm³ contient une quantité d'arséniate qui représente exactement 50 cm³ de solution N/10.

Il s'agit de déterminer les quantités d'iodure et d'acide chlorhydrique, la durée de contact et la température nécessaires pour obtenir une réduction totale et en même temps permettre un dosage de l'acide arsénieux formé après élimination de l'iode.

2° Ces diverses conditions étant précisées, il faut déterminer dans quelles limites il est possible de faire varier soit le volume du liquide de l'expérience, en maintenant la quantité d'arséniate au taux de 50 cm³ N/10, soit la quantité d'arséniate en opérant toujours avec le volume constant de 40 cm³.

3° Il reste enfin à examiner, en vue d'applications pratiques (isolement préalable de l'acide arsénique dans un milieu complexe sous forme d'arséniate ammoniaco-magnésien, dosage de l'As dans le réalgar ou l'orpiment, etc.), si cette méthode est applicable à l'arséniate ammoniaco-magnésien, s'il est possible de substituer SO⁴H² à HCl, enfin si la présence des nitrates ou de l'acide nitrique n'amène pas de perturbation dans le dosage.

1° Détermination des conditions de temps, température, concentration en HCl et KI. — Comme des expériences précédentes nous avaient montré que la température n'a que peu d'influence sur l'équilibre de la réaction, mais agit, par contre, d'une façon considérable sur la vitesse, il paraissait tout indiqué, dans le cas où la réaction serait trop lente à froid, d'opérer à chaud, le terme final n'étant pas changé sensiblement par cette modification.

Nous avons donc institué deux séries d'expériences, l'une à la température du bain-marie bouillant, l'autre à la température du laboratoire.

A) *Expériences à chaud.* — Dans la 1^{re} série d'expériences résumée ci-dessous, la durée de chauffage au bain-marie bouillant était de 5 minutes, temps reconnu suffisant pour arriver à l'équilibre. L'iodure n'était ajouté qu'après que la liqueur avait été maintenue quelques minutes au bain-marie. Il faut remarquer que, dans ces conditions et en opérant dans des fioles coniques de 250 cm³, les pertes d'iode par volatilisation ne sont pas appréciables, l'iode étant énergiquement retenu par l'iodure.

Nous sommes partis d'une concentration en iodure de 50 % en présence d'acide chlorhydrique à la concentration N/4 (0,91 %).

Après avoir constaté que la réduction était totale dans ces conditions, nous avons examiné à quel taux il était possible d'abaisser l'un des deux facteurs en maintenant l'autre constant. Nous avons ainsi constaté que la plus faible concentration en acide chlorhydri-

que dans nos conditions, pour 50 % d'iodure, était la concentration N/4, réciproquement qu'à la concentration N/4 on ne pouvait descendre au-dessous de 40 % d'iodure.

BM bouillant 5 minutes	Composition du milieu		Iode libéré (litre par Hypo N/10)	Iode consommé (N/10) (après addition de CO ³ NaH)	Théorie
	KI %	HCl (concentration)			
KI constant HCl variable	50,	N/4	50,2	50,0	50,0
			50,2	50,0	50,0
	50,	N/8	45,8		»
	50,	0	12,1		»
HCl variable KI constant	37,5	N/4	49,8		»
	25,	N/4	49,6		»
	12,5	N/4	44,1		»

De plus, si on veut avoir une réduction totale avec seulement 12,5 % d'iodure, il faut augmenter la dose d'acide d'une façon considérable, comme le montre les chiffres ci-dessous :

5 min. BM	Composition du milieu		Iode libéré litre par Hypo N/10	Iode consommé N/10 (après addition CO ³ NaH)	Théorie
	KI %	HCl (concentration)			
			cm ³		cm ³
	12,5	N/4	44,3	44,1	50,
	12,5	N/2	47,8	47,7	»
	12,5	N	49,6	49,5	»
	12,5	2N	50,1	50,0	»

On peut donc dire qu'à chaud il faut pour avoir une réduction totale soit 50 % d'iodure en présence d'acide chlorhydrique à la concentration N/4 soit 12,5 % d'iodure en présence d'acide chlorhydrique à la concentration 2 N (7,3 %).

B) *Expériences à froid.* — Nous avons examiné comment se comportait la réaction à froid dans les deux alternatives extrêmes envisagées plus haut.

(A froid)

Composition du milieu { KI 50 %
HCl N/4

TEMPS	Iode libéré (titré par Hypo N/10)	Iode N/10 consommé (après CO ³ NaH)	Théorie
—	—	—	—
h. m.	cm ³		cm ³
0,15	26,4	26,0	50,
0,30	40,0	38,7	»
1,	44,7	44,0	»
4,	50,8	49,8	»

Composition du milieu { KI 12,5 %
HCl 2N

TEMPS	Iode libéré (titré par Hypo N/10)	Iode consommé (après CO ³ NaH)	Théorie	OBSERVATIONS
—	—	—	—	—
h. m.	cm ³		cm ³	
0,15	50,5	49,9	50,	Pas de dépôt.
0,30	50,6	49,4	»	Léger dépôt.
1,	50,5	48,6	»	Dépôt très net.
2,	»	»	»	Dépôt très abondant.

L'examen des tableaux ci-dessus montre que le terme de la réaction, dans les deux cas considérés, est à peu près le même qu'à chaud ; mais la vitesse est très différente. De plus, il est facile de constater que cette vitesse de réaction reste relativement rapide dans le cas KI 12,5 % et HCl 2N puisque l'équilibre est établi au bout d'un quart d'heure, tandis que dans l'autre cas (KI 50 %, HCl N/4) l'équilibre n'est atteint qu'au bout de plusieurs heures. Autrement dit, la réaction est d'autant plus rapide que la teneur en iode est plus faible et celle en acide plus forte. En revanche, dans le premier cas (KI 12,5 % HCl 2N), nous rencontrons un autre obstacle qui est précisément celui que nous avons signalé à propos de la méthode ROSENTHALER. C'est la formation d'un précipité qui apparaît déjà au bout d'une demi heure et va en s'accroissant rapidement. Comme le montre le tableau ci-dessus, le dosage de l'acide arsénieux se trouve très nettement influencé, d'autant plus que ce précipité formé lentement est d'apparence cristalline et ne se redissout que très lentement dans la solution bicarbonatée.

Devant ces résultats, nous avons cherché un moyen terme dans le but d'éviter d'une part une consommation exagérée d'iode et d'autre part une acidité trop forte qui risquerait d'amener la formation d'un précipité.

La proportion moyenne de 25 % d'iode en présence d'acide

chlorhydrique à la concentration N (3,65 %) nous a paru la plus favorable. Voici quelques chiffres obtenus avec ces proportions :

Composition du milieu		$\left\{ \begin{array}{l} \text{KI } 25 \% \\ \text{HCl (concentration) N (3,65 \%)} \end{array} \right.$		
	TEMPS	Iode libéré (titré par Hypo N/10)	Iode N/10 consommé (après CO_3NaH)	Théorie
	—	—	—	—
	h. m.	cm ³	cm ³	cm ³
<i>A chaud</i> (BM bouillant)	0,5	50,2	49,95	50,0
—	0,10	50,2	50,0	»
<i>A froid</i>	0,5	36,7	36,6	»
—	0,10	45,3	45,2	»
—	0,20	49,8	49,2	»
—	0,40	50,5	49,95	»

On voit donc qu'à froid la réaction est lente et demande environ 40 à 45 minutes pour être totale, tandis qu'à chaud elle peut être considérée comme complète en 5 minutes.

2° Limites entre lesquelles il est possible de faire varier la concentration de l'acide arsénique. — En employant les proportions d'iodure et d'acide déterminées ci-dessus, nous avons examiné si la précision du dosage se trouvait influencée par le volume du liquide dans lequel l'arséniate se trouvait dissous. Nos expériences précédentes ayant été faites sur un volume total de 40 cm³, nous avons alors fait varier ce volume total de 10 à 100 cm³, la quantité d'arséniate introduite équivalant toujours à 50 cm³ de solution N/10 d'iode.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Composition du milieu		$\left\{ \begin{array}{l} \text{KI } 25 \% \\ \text{HCl N (3,65 \%)} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} 5 \text{ minutes} \\ \text{BM bouillant.} \end{array} \right.$		
VOLUME total	Iode libéré (en cm ³ d'Hypo N/10)	Iode N/10 absorbé (après CO_3NaH)	Théorie	OBSERVATIONS
—	—	—	—	—
	cm ³	cm ³	cm ³	
10	46,8	»	50,	Virage difficile à partir de 43 cm ³
20	49,7	49,8	50,	
40	50,4	50,0	50,	
100	50,9	50,0	50,	

Il y a donc intérêt, pour une prise d'essai d'arséniate correspondant à 50 cm³ sol. N/10 d'iode, à ne pas descendre au-dessous

de 30 à 40 cm³, puisque avec 20 cm³ le résultat obtenu est déjà un peu inférieur.

Dans une autre série d'expériences, nous avons mis en œuvre des quantités d'arséniate correspondant à 5 cm³ et 10 cm³ de sol. N/10 d'iode, tout en maintenant le volume total de chaque expérience à 40 cm³.

Composition du milieu $\left\{ \begin{array}{l} \text{KI } 25 \frac{0}{10} \\ \text{HCl N } (3,65 \frac{0}{10}) \end{array} \right\} 5 \text{ minutes BM bouillant.}$

Volume total 40 cm³

Arséniate introduit (en cm ³ d'Iode N/10)	Iode libéré (en cm ³ d'Hypo N/10)	Iode N/10 absorbé (après CO ³ NaH)
—	—	—
cm ³	cm ³	cm ³
5,	I 5,4	5,05
	II 5,3	5,05
10,	I 10,4	10,
	II 10,4	10,05

Ces résultats nous ont paru satisfaisants. On remarquera que, dans ce cas, le dosage de l'iode libéré au moyen de l'hyposulfite reste entaché de la même erreur, en valeur absolue, que dans le cas où l'on a à doser des quantités d'arséniate 5 à 10 fois plus fortes, ce qui constitue une erreur relative considérable (1).

3° Applications. — Dans l'analyse des sulfures d'arsenic (Réalgar, Orpiment, etc.), on attaque le minerai par l'acide azotique. Il était indiqué de vérifier si la présence d'une certaine quantité de cet acide ou d'azotate ne générerait pas la réduction.

Pour le dosage de l'arséniate de plomb, le métal étant supposé éliminé par SO⁴H², on se trouve en milieu sulfurique. La question se pose donc de savoir si HCl peut être remplacé par SO⁴H².

Enfin dans le cas d'un milieu très complexe, ou bien d'une dilution trop grande de l'acide arsénique, on peut envisager la précipitation de ce corps sous forme d'arséniate ammoniac-magnésien. C'est pourquoi nous avons également examiné si notre dosage pouvait aussi s'appliquer à cet arséniate.

(1) C'est pourquoi nous n'avons pas cru pouvoir adopter, comme méthode absolument exacte, la détermination de As²O⁵ par l'hyposulfite de soude dans les conditions ci-dessus, comme l'a préconisé récemment, dans un procédé très voisin du nôtre, M. KOLTHOFF (Chem. Abs., 14, 34 [1919], d'après Pharm. Weekblad, 56, 1322-1326 [1919]).

Voici quelques-uns de nos résultats :

Composition de la solution $\left\{ \begin{array}{l} \text{KI } 25 \text{ } \frac{0}{0} \\ \text{HCl N } (3,65 \text{ } \frac{0}{0}) \end{array} \right\}$ 5 minutes BM bouillant.

Volume total 40 cm³

		Iode libéré (en cm ³ d'Iypo N/10)	Iode absorbé (après CO ² NaH)	Théorie
		cm ³	cm ³	cm ³
1° En présence	4 gr. AzO ³ K.	50,6	50,05	50,
	3 cm ³ AzO ³ H	51,	50,0	»
2° En remplaçant HCl par	So ⁴ H ²		49,95	»
3° En précipitant par la mix- ture magnésienne, lavant et redissolvant dans HCl le précipité	I	50,5	50,0	»
	II	50,4	49,9	»
	III	50,4	49,9	»

§ 3. — Technique.

On opère dans une fiole conique convenable (250 cm³ pour 50 cm³ de liquide).

L'arséniate à doser est dissous dans un volume d'eau qui devra être supérieur à 30 cm³ pour des quantités d'arséniate équivalant à 50 cm³ iode N/10 (soit par ex. 0 gr.,70 à 0 gr.,75 d'arséniate disodique AsO⁴Na²H, 7H²O). On y ajoute 1 cm³ HCl officinal (D=1,171) pour chaque fraction de 10 cm³ de la solution aqueuse. On met le liquide au bain-marie bouillant pendant 5 minutes et après addition de 25 gr. de KI pour 100 cm³ de solution, on laisse encore 5 à 10 minutes au bain-marie. Au bout de ce temps, on refroidit sous un courant d'eau froide et à la liqueur froide on ajoute une solution étendue (N/10) d'hyposulfite de sodium en quantité strictement nécessaire pour éliminer l'iode. Cette solution n'a pas besoin d'être titrée. La décoloration précise une fois obtenue, on ajoute un excès de bicarbonate de soude solide et on titre à l'iode N/10 la liqueur arsénieuse obtenue.

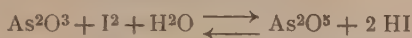
Remarque. — Si on emploie une liqueur titrée d'hyposulfite, on peut considérer le volume de liqueur consommé comme une première approximation, mais il faut tenir compte du fait qui résulte des expériences décrites plus haut, c'est que le volume d'hyposulfite employé est toujours plus élevé que celui de l'iode consommé par la suite. Cette quantité s'éloigne peu de 0 cm³,3 à 0 cm³,5 pour une expérience du volume de 50 cm³.

R É S U M É

Nous avons établi les faits ci-dessous :

A) Dans la 1^{re} partie de ce travail.

1° Dans la réaction d'équilibre



l'addition d'iode de potassium produit une modification considérable. Il y a changement du point d'équilibre en faveur du 1^{er} terme de la réaction, autrement dit cette addition de KI favorise la réduction de l'acide arsénique, au point de rendre la réduction presque totale dans certaines conditions, même quand on oppose les réactifs équivalent à équivalent.

L'alcool agit dans le même sens.

Ces faits nous ont amené à des considérations théoriques sur le mécanisme de la réaction et l'état de l'iode présent dans la solution.

2° La substitution progressive du groupe phényle dans la molécule arsénieuse augmente parallèlement l'oxydabilité de la molécule par l'iode.

La réaction de l'iode sur ces corps est donc de plus en plus vive sans cependant cesser d'être réversible.

Ils sont tous titrables d'une façon très exacte par l'iode, moyennant certains tours de mains.

B) Dans la 2^e partie.

1° Il est possible de doser au moyen de l'iode, d'une façon relativement rapide et dans des conditions d'exactitude suffisante, un mélange de

Chlorure d'arsenic	AsCl ³
Chlorure de monophénylarsine.....	C ⁶ H ⁵ AsCl ²
Chlorure de diphenylarsine.....	(C ⁶ H ⁵) ² AsCl
Triphénylarsine.....	(C ⁶ H ⁵) ³ As

en présence de diverses impuretés.

2° Il est possible de doser d'une façon précise et pratique les arsénates par une méthode basée sur leur réduction en milieu acide en présence KI, élimination de l'iode libéré au moyen d'hyposulfite et dosage de l'acide arsénieux formé par la liqueur d'iode.

Vu :

Le Doyen de la Faculté,

H. GAUTIER.

Vu bon à imprimer :

Le Président de Thèse,

GRIMBERT.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

APPELL.

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages
INTRODUCTION.....	5
PREMIÈRE PARTIE.	
CHAPITRE PREMIER. — <i>Etude de la réaction entre l'iode et l'acide arsénieux</i>	9
Réactifs.....	9
Disposition des expériences.....	11
Présentation des résultats.....	11
Expériences : 1° Vitesse de réaction.....	12
2° Equilibre. — Influence de la concentration.....	14
3° Influence des iodures.	14
Sur la vitesse.....	16
Sur l'équilibre.	17
4° Influence de l'alcool.....	18
5° Action combinée de l'alcool et l'iodure.....	21
CHAPITRE II. — <i>Etude de la réaction entre l'iode et les dérivés phénylés de l'acide arsénieux</i>	23
Réactifs.....	23
Technique.....	26
Expériences en présence d'alcool à 50°.....	27
Expériences — 95°.....	30
1° Vitesse de réaction.....	30
2° Equilibre. — Influence de la concentration.....	32
Conclusions.....	33
CONCLUSIONS DE LA PREMIÈRE PARTIE...	33

DEUXIÈME PARTIE.

CHAPITRE PREMIER. — <i>Analyse de la chlorophénylarsine industrielle</i>	37
Préparation	37
Principes de la méthode	39
Technique	46
CHAPITRE II. — <i>Dosage des arsénates</i>	50
Discussion des méthodes anciennes	50
Etablissement de notre méthode	51
Technique	58
RÉSUMÉ	59
